Postverlagsort Dresden

BAND 84 SEPTEMBER 1938 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII
OCT 12 1938
LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Einladung zur XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart 257

Ostwald, Wo. (Leipzig), Über die andere geschichtliche Wurzel der Kolloidwissenschaft 258

Jenckel, E. (Berlin), Über Strukturviskosität an erweichendem Selenglas (mit 2 Abb.) 266

Kratky, O., und **P. Platzek** (Wien), Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe, VI. Die Doppelbrechung der Hermans'schen Hydratzellulosegele (mit 4 Abb.) 268

Prosad, K., und **B. N. Ghosh** (Patna), Einige Untersuchungen über die Ausbreitung von Elektrolytlösungen auf Filterpapier, II. (mit 5 Abb.) 275

Ekwall, P. (Åbo, Finnland), Potentiometrische Titrationen von Natriumsalzen der Fettsäuren (mit 7 Abb.) 284

Pauli, Wo., und **L. Sternbach** (Wien), Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen, VI. Zur Elektrochemie des Alginsäuresols (mit 7 Abb.) 291

Pavelka, F. (Wien), Über die Peptisation von Aluminiumoxydhydrat durch Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure (mit 16 Abb.) 303

Katsurai, T., und **K. Yamasaki** (Tokyo), Über die Entstehung ferromagnetischer Gele und einige verwandte Erscheinungen (mit 5 Abb) 311

Sata, N., und **Y. Niwase**, Über die „unregelmäßige Reihe" an Quecksilbersulfid-Solen. 1. Mitteilung: Untersuchungen am HgS-Sol nach Winssinger (mit 4 Abb.) 314

Staunig, K., und **J. Löbering** (Innsbruck), Über einen biologisch-physikalischen Röntgeneffekt (mit 4 Abb.) 319

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura (Tokio), Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate. VII. Über ein Weichmachungsverfahren bei der mit Aluminiumseifenlösungen behandelten Zellulosefolie. (Über feuchtigkeitsechtes Cellophan, IV.) (mit 7 Abb.) 323

Pavelka, F., und **A. Wischin** (Wien), Über den Nachweis der Adsorption von kolloidem Graphit aus Oleosolen an Metallflächen (mit 3 Abb.) 334

Lüppo-Cramer (Jena), Artfremde Keime im Bromsilber (mit 4 Abb.) 340

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Hoffmann, K. (Leipzig), Leitfähigkeitsanomalien (Feld- und Frequenzeffekte) in molekular- und kolloiddispersen Lösungen (mit 23 Abb.) 344

XV. National Colloid Symposium. Bericht über die 15. Hauptversammlung nach Autorreferaten 357

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

I. Grenzschichtforschung 366
II. Film- und Fadenforschung 366
III. Kolloidforschung 367
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 371
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 372
VI. Biochemie und Medizin 373
VII. Technische Kolloidforschung. . . . 373

Bücherbesprechungen:

Dubrisay, R., Phénomènes colloidaux . . 378
Handbuch der anorganischen Chemie. Band 4, Abteilung III, Teil 2, A, Lieferung 3: „Eisen und seine Verbindungen" 378
Kurtenacker, A., Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels 378
Bayer, F., Gasanalyse. Neuere Methoden der Arbeitspraxis unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkung der Gase . 378
Hessenland, M., Praktikum der gewerblichen Chemie 379
Dominink, H., Vistra, das weiße Gold Deutschlands. Die Geschichte einer weltbewegenden Erfindung 379
Verfahrenstechnik. Folge 1938, Heft 2 379
Hoepfner, K. A., Mitteilung der Straßenbauforschungsstelle an der Technischen Hochschule Danzig, Heft 8 379
Holzprobleme der Gegenwart. Bericht über die Fachsitzungen der Holztagung 1936 380
Graf, O., Dauerfestigkeit von Holzverbindungen 380
Stettbacher, A., Fortschrittliche Sprengtechnik 380

Patent-Teil

Socher, H., Zur Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik 381

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.

Machu, W., Die Herstellung von entglänzten, künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten.

Herzer, A., Beitrag zur Frage der Entstehung der Pektin-Zucker-Gelees.

Simon, A., Ramanspektroskopische Untersuchungen, 11. Mitteilung. Konstitution der Säuren.

Skaupy, W., Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes.

Ekwall, P., Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen, II.

Purushotham, A., Über die Verschiebung der Absorptionsgrenze während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösung.

Sata, N., und N. Naruse, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. V. Mitteilung: Über den Einfluß auf die Thixotropie. 1. Untersuchung mit thixotropen Systemen von Aluminiumhydroxyd.

Kanamaru, K., und T. Takada, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, III. Eine Bemerkung zum Entstehungsmechanismus der Dipoldoppelschicht und eine Deutung der Coehn'schen Regel.

Kanamaru, K., und T. Takada, Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, IV. Über das elektrokinetische Potential des Schwefels gegenüber Alkoholen.

Wicke, E., Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schramek, W., und Zehmisch, Einfluß des Xanthogenierungsgrades auf den Spinnvorgang.

Schramek, W., und Christoph, Löslichkeit von Zellwollen in Ätznatronlaugen und ihre Abhängigkeit vom Faserfeinbau.

Marwedel, G., Beiträge zur Kenntnis pigmentierter Leinölfilme.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.**

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

34. Band September 1938 Heft 3

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

XII. Hauptversammlung in Stuttgart

am 16. und 17. September 1938

also unmittelbar vor der
Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart

Hauptthema:

Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme

Allgemeines:

Die Versammlungen der Kolloid-Gesellschaft sind öffentlich und jedem Interessenten kostenlos zugänglich. Für Teilnahme an den gemeinschaftlichen Mahlzeiten (Frühstück über Mittag und Nachmittags-Kaffee) werden Teilnehmer-Karten mit Gutscheinen ausgegeben. Jedes Mitglied der Kolloid-Gesellschaft erhält eine Teilnehmer-Karte kostenlos auf Anforderung beim Schriftführer Dozent Dr. H. Erbring. Aber auch

Nochnicht-Mitglieder,

die an der Versammlung zwecks Orientierung teilnehmen wollen, können als

Gäste der Kolloid-Gesellschaft

die gleichen Teilnehmer-Karten kostenlos erhalten, ebenfalls auf Anfrage unter genauer Angabe der Adresse bei Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Mitglieder werden gebeten, Nochnicht-Mitglieder zur Versammlung einzuladen und die Adressen ihrer Gäste dem Schriftführer mitzuteilen.

Referate sämtlicher Vorträge werden allen angemeldeten Teilnehmern an der Versammlung vorher zugesandt. Man schreibe an den Schriftführer Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Zimmer vermittelt der Fremdenverkehrsverein Stuttgart, Stuttgart N, Königstr. 12.

Auskünfte über die Versammlung erteilt der Schriftführer Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Tagesordnung:

Donnerstag, den 15. Sept.:

Abends 20 Uhr: Vorstandssitzung.

Freitag, den 16. Sept.:

Vormittags 9 Uhr pünktlich: Beginn der öffentlichen wissenschaftlichen Sitzungen im **Neubau der Technischen Hochschule, Keplerstr. 10 (Hauptvorträge).**

Etwa 13 Uhr gemeinschaftliches Frühstück im **Studentenhaus, Schellingstr. 9.** Die Kolloid-Gesellschaft ladet ihre Mitglieder und Gäste hierzu ein.

Etwa 14,30 Uhr: Fortsetzung der wissenschaftlichen Sitzungen **(Einzelvorträge).** Etwa 16,30 Uhr wird eine Kaffeepause eingeschaltet. Die Kolloid-Gesellschaft ladet ihre Mitglieder und Gäste zu einer Tasse Kaffee ein.

Abends 20,30 Uhr: Zwangloses Zusammensein für Mitglieder und Gäste zwecks wissenschaftlicher und persönlicher Fühlungnahme im großen Saal des **Hindenburgbaus** (Großgaststätten Gebr. Greiner), gegenüber dem Hauptbahnhof, Eingang Unter den Bögen.

Sonnabend, den 17. Sept.:

Vormittags 9 Uhr pünktlich: Fortsetzung der wissenschaftlichen Sitzungen **(Hauptvorträge).**

Etwa 13 Uhr wird ein einfaches Frühstück eingeschaltet wie am Vortage.

Nachmittags etwa 14,30 Uhr: Fortsetzung der wissenschaftlichen Sitzungen **(Einzelvorträge).**

Etwa 16,30 Uhr Kaffeepause. *(Übersicht der Vorträge umstehend.)*

Hauptvorträge:

1. The Svedberg-Upsala: Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemi
2. A. Tiselius-Upsala: Elektrophoretische Messungen am Eiweiß
3. W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Analyse eines Lipoid-Eiweiß-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen
4. A. Frey-Wyssling-Zürich: Die Mizellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaus
5. P. H. Teunissen-Leiden: Ionenreihe in der Kolloidchemie und Biologie
6. J. Spek-Heidelberg: Das p_H in der lebenden Zelle
7. H. Bennhold-Hamburg: Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für da Transportgeschehen im Organismus
8. E. Wöhlisch-Würzburg: Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem
9. K. Apitz-Berlin: Pathologische Physiologie der Blutgerinnung
10. H. Lampert-Frankfurt a. M.-Bad Homburg v. d. H.: Die Bedeutung der Synärese für Ent stehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten
11. W. Schulemann-Bonn: Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie vo Infektionskrankheiten
12. F. Lynen-München: Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus

Einzelvorträge:

1. L. Ubbelohde-Berlin: Über Rohstoff-Fragen
2. A. Imhausen-Witten: Untersuchungen an synthetischen Seifen
3. St. J. von Przyłęcki-Warschau: Unterschiede in der Bindungsfähigkeit der Serumglobuline nor maler und immunisierter Menschen und Tiere mit Polysacchariden
4. H. Pfeiffer-Bremen: Polarisationsmikroskopische Versuche mit Bravais'schen Doppelplatte aus Cellophan
5. H. Knöll-Frankfurt a. M.: Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure
6. W. Menke-Berlin: Über den Feinbau der Chloroplasten
7. F. Eirich-Wien: Zur physikochemischen Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper
8. L. Holzapfel-Berlin: Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperatur-Forschung (Kryolyse) auf Kolloid
9. E. Sauer-Stuttgart: Untersuchungen über Schutzkolloide
10. W. Schramek und J. Helm-Dresden: Über den Verlauf des Färbevorganges an Fasern au regenerierter Zellulose
11. E. Manegold und F. Peters-Dresden: Eine Apparatur für differentiale und integrale kataly tische Hydrierung
12. J. Löbering und K. Staunig-Innsbruck: Über ein Viskosimeter zur Untersuchung vo Strahlenwirkungen auf Sole
13. H. A. Wannow-Leipzig: Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung
14. K. Hoffmann-Leipzig: Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeiten von Kolloidpartikel bei hohen Feldstärken
15. W. Moll-Dortmund: Untersuchungen über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoff
16. H. Erbring-Leipzig: Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen
17. W. Philippoff-Berlin: Über die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues vo kolloiden Lösungen.

Über die andere geschichtliche Wurzel der Kolloidwissenschaft.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).[1])

1. Neue Wissenschaften entstehen nicht explosionsartig. Neue Erscheinungen, vielleicht auch neue Gedanken, werden wohl jeden Tag gefunden. In den seltensten Fällen kann man es aber einer neuen Erscheinung oder einem neuen Gedanken ansehen, ob sie die Knospen sind zu derartig umfangreichen Zweigen der Wissenschaft, daß man im Laufe der Zeit von neuen Wissenschaften sprechen muß. Es sind keineswegs immer sehr aufregende Erscheinungen und Gedanken, die sich hinterher als die Ausgangspunkte neuer Wissenschaften erweisen. Das Spiel mit dem Bernstein wird als Ausgangspunkt der gewaltigen Wissenschaft der Elektrizitätslehre angesehen. Aber auch als die Curie's die Entladung ihres Goldblattelektroskopes durch Pechblende be obachteten, werden sie sich bei aller Phantasie und allem wissenschaftlichen Optimismus nicht vorgestellt haben, daß aus diesen Beobachtungen einmal die grundlegenden Disziplinen der Radiochemie bzw. der Radiophysik entstehen würden.

Auch die Kolloidwissenschaft hat ihre geschichtlichen Wurzeln in zunächst unscheinbaren Gebilden und ihren Eigenschaften. Wir wir alle wissen, war es das systematische Studium der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Lösungen, das Graham zur Aufstellung des Kolloidbegriffes führte. Lösungen gehören zu den gewöhnlichsten Objekten jedes chemischen Laboratoriums. Graham war einer der ersten Physikochemiker, der in systematischer Weise physi-

[1]) Der erste Teil dieser Arbeit wurde in wesentlich gekürzter und veränderter Form vorgetragen beim Intern. Chemiker-Kongreß, Rom, Mai 1938.

alische Eigenschaften möglichst vieler und mög-chst verschiedenartiger Lösungen maß, und zwar brigens nicht nur ihre Diffusions- oder Dialysier-ihigkeit, sondern auch, was vielleicht weniger ekannt ist, ihre Viskosität. Die allgemein ekannte Wurzel der Kolloidchemie entsprang ystematischen Untersuchungen an Lösungen. benso ist bekannt, daß die Begriffsbildung und ie Nomenklatur der älteren Kolloidchemie aus iesen grundlegenden Studien Grahams über ösungen entstanden.

2. Man pflegt nun in den Lehrbüchern der Kolloidchemie auch auf gewisse Vorgänger Gra-am's hinzuweisen, z. B. auf Benjamin Jere-ias Richter, Jakob Berzelius, Francesco elmi u. a. In der Regel werden hierbei aber ur gewisse Einzelleistungen dieser Forscher ge-annt, z. B. die Schlußfolgerung Richter's, daß er Cassius'sche Purpur eine „mechanische" ereinigung von metallischem Gold und Zinnsäure ei, oder die zahlreichen Angaben von Berzelius ber Entstehungsweisen gewisser Sole. Nicht ewürdigt ist bisher die Tatsache, daß wir in den Untersuchungen der genannten Forscher die tetige Entwicklung einer Beobachtungs- und iedankenreihe finden, die völlig unabhängig on Graham's Arbeiten und von einer ganz nderen Seite herkommend ebenfalls zur Kolloid-hemie führte. Es ist diese zweite, diese andere eschichtliche Wurzel der Kolloidchemie keines-egs eine nur theoretische oder retrospektive Konstruktion des Historikers. Wir werden viel-ehr sofort sehen, daß diese zweifache Wurzel elbst in der heutigen Kolloidchemie noch deut-ch zu erkennen ist, daß sie die Ursache eines Dualismus ist, der selbst heutigen Tages noch anche Diskussionen beherrscht, und daß man eute zwar von einer theoretischen, nicht aber on einer praktisch beendeten Verschmelzung ieser beiden Wurzeln zu einem einzigen einheit-chen Stamme reden kann.

3. Auch diese andere Wurzel der Kolloid-hemie entsprang Beobachtungen an ganz ge-öhnlichen Gebilden des Chemikers, nämlich Be-bachtungen an Niederschlägen. Richter, Berzelius und Selmi waren die ersten Forscher, elche die Aufmerksamkeit darauf lenkten, daß e nach den Reaktionsbedingungen ein und der-elbe Niederschlag in verschiedenen Formen, ins-esondere aber in verschiedenen Feinheiten uftreten kann.

Dies zeigte z. B. Richter am Gold im Jahre 802. Richter war von seiner Tätigkeit als Chemiker der Berliner Porzellan-Manufaktur ohlbekannt mit den Bedingungen, unter denen sich das Gold beim Brennen des Porzellans in einem metallischen, glänzenden oder doch polier-baren Filmzustande abschied. Aus Sparsam-keitsgründen mußte dazu so wenig Gold wie möglich verwendet werden. War für die film-artigen Goldniederschläge zu wenig Gold ge-nommen worden, so ergaben sich Mißfärbungen. Auf diesem Wege gelangte Richter dazu, sich mit verschiedenen Niederschlagsformen des Gol-des, mit Goldpulvern aller Art, darunter auch solchen in wässerigem Medium zu beschäftigen. Er fand u. a.[2]), daß mit Borax reduziertes Knall-gold beim Aufschütteln mit Wasser je nach seiner „Aussüßung", d. h. je nach der Konzentration der Reaktionselektrolyse Niederschläge ergab, die sich ganz verschieden schnell absetzten. Mit zunehmender Aussüßung sedimentierten die Niederschläge immer langsamer, oder es blieb ein ständig zunehmender Anteil des Goldes in der überstehenden Flüssigkeit mit violetter oder roter Farbe zurück. Es ist dies wohl einer der ersten genauer beschriebenen Fälle von Peptisation in der Kolloidchemie. Richter zeigte ferner, daß der getrocknete Niederschlag beim Brennen mit Glasfluß je nach seiner Konzentration metallische Goldfarbe, oder Goldfarbe mit Purpur (Chan-geant), oder auch helle Purpurfarbe ergibt. Er führt diese Farbunterschiede mit großer Bestimmt-heit auf die verschiedene „Zerteilung" der Gold-niederschläge zurück. Er zeigt weiter, daß die farbigen, schwer sedimentierenden Goldnieder-schläge durch Salzsäure, Kochsalz und Borax (im Überschuß) schneller zum Absitzen gebracht werden usw.

Das Charakteristische dieser Beobachtungen ist die Tatsache, daß Richter von feuchten oder getrockneten Goldniederschlägen ausging, und durch Versuche mit solchen Niederschlägen zu Systemen gelangte, die wir heute als typische Goldsole bezeichnen. Für Richter waren auch die am langsamsten oder überhaupt nicht ab-setzenden farbigen Systeme nichts anderes als feinste Niederschläge von regulinischem Gold.

4. Während Richter einen einzigen Stoff in verschiedenen Niederschlagsformen sehr ein-gehend untersuchte, beziehen sich die Beobach-tungen von Berzelius auf Niederschläge sehr verschiedenartiger Stoffe. Wie The Svedberg in seinem klassischen Buche über die Herstellung kolloider Lösungen ausführlich schildert[3]), hat Berzelius in den Jahren 1824 bis 1834 besonders

[2]) Vgl. den Aufsatz von Wilhelm Ostwald in Kolloid-Z. 4, 5 (1909).

[3]) The Svedberg, Herstellung kolloider Lö-sungen, 3. Aufl. (Dresden und Leipzig 1922).

in den verschiedenen Auflagen seines Lehrbuches zahlreiche Niederschläge beschrieben, die entweder beim Auswaschen mit Wasser oder auch mit gewissen verdünnten Elektrolyten „durch das Filtrum liefen". Durch „Aussüßung" im Sinne Richter's erhielt Berzelius durch Filter gehende Niederschläge z. B. von Bor, Zirkon, Zirkonoxyd, Molybdän, Kieselsäure, Wolfram-, Iridium-, Eisensulfid, Chlorsilber, Vanadinsäure, Berlinerblau usw.; durch Waschen mit geeigneten Elektrolyten filtrierende Kiesel-, Zinn- und Titansäure-Niederschläge. Die wohlbekannte analytische Vorschrift, Niederschläge solcher Art beim Auswaschen nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer geeigneten Elektrolytlösung zu behandeln, rührt von Berzelius her.

Im Gegensatz zu Richter, der seine farbigen Goldsysteme durchaus als „innige Mischungen des äußerst fein zerteilten metallischen Goldes" ansah, spricht Berzelius bei seinen filtrierbaren Systemen in der Regel von „Lösungen" und von der „Löslichkeit" des betreffenden Stoffes in Wasser. Freilich kannte Berzelius auch den Begriff der Suspensionen und Emulsionen und weist selbst auf die enge Verwandtschaft zwischen den Niederschlägen, die „durch das Filtrum gehen" und Suspensionen und Emulsionen tierischer wie pflanzlicher Stoffe hin. So heißt es z. B.: „Verschiedene Körper haben die Eigenschaft, vom Wasser in einer Art Suspension, welche einer Auflösung gleicht, erhalten zu werden, wie z. B. die Bestandteile der Milch und der Pflanzenemulsionen." Und von den durch Auswaschen durch das Filter gehenden Stoffen sagt er: „Sie bilden dann eine Art von Auflösung, welche bei stark durchfallendem Licht durchsichtig, in der Reflexion opaleszierend ist, und in dieser auflösungsähnlichen Suspension bleiben sie[4])." Besonders wichtig erscheinen seine Äußerungen über das Arsentrisulfidsol: „Das durch Schwefelwasserstoff gebildete arsenige Sulfid ist in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich. Diese Lösung erhält man am besten, wenn man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Wird dagegen der Flüssigkeit zuvor Chlorwasserstoffsäure zugemischt, so bleibt das Sulfid nicht aufgelöst, und ein bereits aufgelöstes kann dadurch gefällt werden usw." Zu diesen in der 3. Auflage seines Lehrbuches geschriebenen Sätzen fügt jedoch Berzelius in der 4. Auflage folgende Bemerkung hinzu: „Inzwischen ist diese Lösung wohl mehr als eine Suspension von durchsichtigen Teilchen zu betrachten, denn allmählich scheidet sich das Schwefelarsenik ab und fällt nieder[5])."

Man erkennt aus voranstehenden Sätzen, daß Berzelius jedenfalls keine scharfe Grenze zwischen „Lösungen" und „auflösungsähnlichen Suspensionen" zieht, und insbesondere beiderlei Systeme nicht etwa in Gegensatz zueinander stellt. Wir wollen diese letztere Tatsache im Auge behalten.

5. Das große Verdienst Francesco Selmi's (ab 1845) besteht nicht nur in einer erheblichen Erweiterung des Tatsachenmaterials über nicht sedimentierende und filtrierbare Niederschläge, sondern vielmehr besonders in folgenden Schritten: Selmi hat zum ersten Male das zerstreute Material über nicht sedimentierende, filtrierbare Niederschläge zusammenzufassen und einzuteilen versucht. Selmi hat weiterhin zum ersten Male versucht, die physikalisch-chemischen Unterschiede (nicht „Gegensätze") zwischen filtrierbaren Aufschlämmungen und gewöhnlichen Lösungen experimentell festzulegen. Ferner hat Selmi seiner Zeit weit vorauseilend immer wieder auf die wichtige Rolle von Quellungs- und Hydratationsvorgängen bei den „gummiartigen, schleimigen, gelatinösen" Lösungen der Eiweißarten, der Stärke usw. hingewiesen.

Von Selmi's Systematik sei folgendes in Erinnerung gebracht[6]): Von ihm rührt die Unterscheidung zwischen Emulsionen (Fl + Fl) und Demulsionen (F + Fl) her; für letztere Systeme wird bekanntlich heute der Name „Suspension" gebraucht. Sodann führt er den Begriff der „Pseudolösung" ein, für den z. B. das Berlinerblau-Sol ein typisches Beispiel ist. Emulsionen und Demulsionen einerseits und Pseudolösungen anderseits sind indessen nach Selmi nur in sekundärer z. B. optischer Hinsicht verschieden, nicht jedoch in den anderen und wesentlicheren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Selmi gebraucht, namentlich in späteren Arbeiten, die Ausdrücke Emulsion, Demulsion und Pseudolösung durchaus synonym.

[4]) Vgl. Ostwald's Klassiker der exakt. Wiss. Nr. 217. Klassische Arb. über kolloide Lösungen (H. Schulze, C. Winninger, S. E. Linder, H. Picton, F. Selmi, A. Sobrero), herausgegeben von E. Hatschek, S. 145, Fußnote 2.

[5]) Zitiert nach The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen, 3. Auflage (Dresden 1922), 289. Sperrdrucke von Wo. O.

[6]) Über Selmi's Biographie und seine hierhergehörenden Arbeiten, die sich über die Jahre 1845 bis 1876 erstrecken, vgl. den Artikel von J. Guareschi in Kolloid-Z. **7**, 113 (1911) sowie die ausführliche Monographie des letztgenannten Autors über Selmi in Mem. R. Acc. delle Science di Torino [2] **62**, 121 (1911).

Die experimentellen Unterschiede zwischen Pseudolösungen und normalen „wahren" Lösungen sind nach Selmi insbesondere folgende:

1. Pseudolösungen werden ohne nachweisbare chemische Reaktionen durch zahlreiche Zusätze, insbesondere durch Neutralsalze, geflockt, im Gegensatz zu den viel mehr spezifischen Niederschlagsreaktionen in echten Lösungen. Die Erscheinung der „Elektrolytkoagulation hydrophober Sole", studiert besonders am Chlorsilbersol, am Berlinerblau und am kolloiden Schwefel mit zahlreichen Elektrolyten, ist also von Selmi zum ersten Male auf breiter experimenteller Basis beschrieben worden.

2. Auflösung wie Ausflockung pseudolöslicher Stoffe gehen ohne Änderungen weder der Temperatur noch des Volums vor sich, im Unterschied zu den charakteristischen Wärmetönungen und Volumänderungen bei Auflösung und Abscheidung in den meisten echten Lösungen. Wir wissen heute, daß wir sagen müssen: ohne erhebliche Wärmetönungen und Volumänderungen. Immerhin haben wir hier den Versuch einer regelrechten thermodynamischen Kennzeichnung der zweierlei Systeme vor uns.

Die theoretische Unterscheidung gibt Selmi in den bemerkenswerten Sätzen:

„Die wahre Lösung kann als eine Art Verdampfung der löslichen Substanz in dem flüssigen Mittel betrachtet werden. Die Pseudolösung ist im Unterschied hierzu eine Ausbreitung („un distendimento"), eine Expansion („un espansione"), die nicht von molekularer Zerteilung begleitet ist[7])."

Im übrigen zeigte schon Selmi am Beispiel des Chlorsilbers, daß man auf zwei entgegengesetzten Wegen, durch Kondensation und durch Dispersion (Peptisation) zu solchen nicht sedimentierenden, nicht durch Filter zerlegbaren aufgeschlämmten Niederschlägen gelangen kann. Nachdem er das von Berzelius beschriebene Auswaschverfahren wörtlich zitiert und diskutiert hat, beschreibt er, daß man zu gleichartigen, aber noch elektrolytempfindlicheren Systemen gelangt, wenn man die zwei Reaktionskomponenten in großer Verdünnung miteinander reagieren läßt[8]).

6. Fassen wir diese allgemeineren Ergebnisse der Arbeiten von Richter, Berzelius und Selmi zusammen, so können wir sagen: Die drei Forscher zeigten, daß es Niederschläge verschiedener Feinheit gibt, darunter solche, die durch Filter gehen, nicht mehr sedimentieren, durch Neutralsalze geflockt werden usw. Nach Selmi bezeichnet man diese feinen stabilen Zerteilungen als Pseudolösungen. Dies ist der Stand der Forschung bereits in den Jahren 1845—46, wie er insbesondere durch Selmi's Arbeiten erreicht wurde. Die sich zeitlich hier anschließenden ähnlichen Ausführungen von A. E. Baudrimont[9]), ferner die rein experimentelle Arbeit Faraday's (1857) über disperses und difformes Gold[10]) haben in bezug auf die hier interessierenden allgemeineren Fragen wesentliche neue Gedanken oder Gesichtspunkte nicht beigebracht.

In Graham's klassischen, ab 1850, 1861 und später erschienenen Arbeiten findet sich nirgend ein Hinweis auf die verwandten Untersuchungen von Richter, Berzelius oder Selmi. Das ist um so bemerkenswerter, als die drei Autoren zum Teil genau die gleichen Systeme untersucht haben, wie beistehende tabellarische Übersicht zeigt.

Berzelius (1824—1834)	Selmi (ab 1845)	Graham (ab 1861)
Berlinerblau und verwandte Zyanide	Dasselbe; sehr ausführlich	Dasselbe; sehr ausführlich
Tonerde, Kieselsäure; kurz	Dasselbe; kurz	Dasselbe; ausführlich
Wolframsäure	(bas. Didymnitr.)	Wolframsäure
Molybdänsäure	—	Molybdänsäure
Titansäure	—	Titansäure
Zinnsäure	—	Zinnsäure
—	Eiweiß, z. B. Kasein, Fibrin usw.	Dasselbe, z. B. Gelatine, Eialbumin
	Stärke; kurz	Dasselbe; kurz

Umgekehrt erkannte Selmi beim Referieren der ersten, 1850 erschienenen Graham'schen Arbeit über die freie Diffusion von Lösungen, der Vorläuferin der klassischen Dialyse-Arbeit, sofort die enge Beziehung zwischen Graham's langsam diffundierenden Lösungen und seinen Pseudolösungen. Selmi sagt:

„Es nimmt uns nicht wunder, daß das Albumin mit einer äußerst geringen Fähigkeit zu diffundieren ausgestattet ist, da es ein pseudogelöster Körper ist, der sich also nicht in jenem

[7]) Vgl. J. Guareschi, Kolloid-Z. loc. cit. S. 118.
[8]) Vgl. Ostwald's Klassiker Nr. 217, 136.

[9]) Vgl. den Artikel von W. D. Bancroft über Baudrimont im J. physic. Chem. **23**, 256 (1924). Diese in einem Lehrbuch Baudrimont's ausgesprochenen Ansichten über Pseudolösungen schließen sich eng an diejenigen Selmi's an und haben nicht eigene experimentelle Arbeiten zur Grundlage. Übrigens mußte schon Selmi selbst im Jahre 1847 seine Priorität gegenüber Baudrimont hervorheben; vgl. Ostwald's Klassiker Nr. 217, 164.

[10]) M. Faraday, Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Gold (und anderen Metallen) zum Licht. Ostwald's Klassiker Nr. 214, herausgegeben von F.-V. v. Hahn.

Zustande äußerster, gleichsam gasförmiger Verfeinerung in der Flüssigkeit befindet, mit der sich die wahre Lösungen bildenden Stoffe darin ausbreiten[11])."

Noch bedeutsamer erscheint aber der folgende Satz, der nichts weniger enthält als den direkten Vorschlag, die Diffusion als analytische Methode zur Unterscheidung echt und scheinbar gelöster Stoffe zu benutzen, wohlgemerkt 11 Jahre vor dem Erscheinen der klassischen Graham'schen Arbeit „Liquid diffusion applied to analysis". Selmi sagt:

„Es wäre von der höchsten Wichtigkeit, alle Substanzen, die pseudolöslich sind oder dafür gehalten werden und die emulgierbar sind, auf ihre Diffusibilität zu prüfen; denn aus ihrer Unfähigkeit, zu diffundieren, könnte man ein gutes Argument ableiten, um festzustellen, in welcher Weise sie sich den Flüssigkeiten einverleiben, ob durch wahre Lösung oder durch Scheinlösung[12])."

Man sieht, wie Selmi auch auf dem eigensten Gebiet Graham's als sein unmittelbarer Vorgänger angesprochen werden muß. Auf der anderen Seite ist es selbstverständlich, daß Graham in Glasgow die in den „Annali di Majocchi" (Torino) versteckten Sätze Selmi's nicht gekannt haben wird[13]).

7. Es ergibt sich also, daß das Studium von Niederschlägen verschiedener Zerteilung einerseits, das Studium von verschiedenen Lösungen anderseits, zu gleichartigen Erkenntnissen führte. Pseudolösungen und kolloide Lösungen sind grundsätzlich dasselbe. Dieselben Systeme, z. B. Berlinerblau-Sole, werden von Selmi als Pseudolösungen, von Graham als kolloide Lösungen bezeichnet. Man gelangt zu diesen Systemen also von beiden Seiten aus. Zwei aus ganz verschiedenen Böden entsprungene Wurzeln vereinigen sich, zum mindesten, was die rein experimentelle Wissenschaft betrifft.

Es ist von großem Interesse — besonders im Hinblick auf die weitere Entwicklung der theoretischen Kolloidchemie —, daß auch in den 1860 folgenden Jahrzehnten diese experimentelle Kontinuität zwischen feinen Niederschlägen oder Suspensionen, Pseudo- oder kolloiden Lösungen und echten Lösungen zunächst von den meisten Kolloidforschern anerkannt wurde. So sagen z. B. H. Picton und S. E. Linder in ihren 1888 begonnenen klassischen Arbeiten[14]) über Sulfidsole: „Wir beabsichtigen, in diesem Abschnitt den Übergang von augenfälliger Suspension zur wahren kolloiden Lösung weiter zu verfolgen, sowie den Versuch zu machen, diesen anscheinend kontinuierlichen Übergang in das Gebiet der kristalloiden Lösung zu verfolgen" (1892). Allgemein bekannt ist die experimentelle Herstellung von drei Arsentrisulfidsolen durch diese Forscher, von denen das eine mikroskopisch auflösbar war, das zweite amikroskopisch aber nicht diffundierend, das dritte amikroskopisch und diffundierend. Gewiß sprechen diese und andere Autoren im Sinne Selmi's und Graham's auch von den „Unterschieden" zwischen den genannten dreierlei Systemen, indessen nur von „Unterschieden", nicht von „Gegensätzen". Diese Unterschiede werden als kontinuierliche Änderungen, nicht als sprungweise variierende Verschiedenheiten aufgefaßt. Bei Besprechung der Variationen in der Stärke des Tyndallkegels sagt z. B. H. Picton: „Wenn man noch einen Schritt weitergeht, so scheint kein befriedigender Grund vorhanden, die Existenz irgendeiner scharfen Grenze zwischen Lösung und Pseudolösung anzunehmen. Es ist durchaus möglich, daß die eine durch unmerkliche Abstufungen in die andere übergeht" (1892)[15]). Und die Autoren meinen am Schluß ihrer zweiten Arbeit: „Wir glauben in dem vorhergehenden Teile dieser Arbeit die Anschauung, daß in der Reihe der Lösungsstufen zwischen augenfälligen Suspensionen und kristallisierbaren Lösungen keine Unterbrechung vorhanden ist, begründet zu haben". Aber auch der Physikochemiker W. Ramsay, in dessen Laboratorium bekanntlich die Arbeiten Picton's und Linder's zum größeren Teile ausgeführt wurden, war damals von dieser experimentellen Kontinuität durchaus überzeugt. Er sagt: „Ich bin dazu geneigt, zu schließen, — — daß man einen kontinuierlichen Übergang von sichtbaren, suspendierten Teilchen bis zur Lösung verfolgen kann[16])."

8. Wir alle wissen, daß in das letzte Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts jener glänzende Aufstieg

[11]) Ann. di Majocchi (2) 2, 177 (1850); zit. aus Guareschi, loc. cit.

[12]) Guareschi, loc. cit. S. 119.

[13]) Auch in sehr großen deutschen Bibliotheken ist diese inzwischen eingegangene Zeitschrift, wie der Verf. aus eigener Erfahrung weiß, nicht vorhanden.

[14]) Vgl. Ostwald's Klassiker Nr. 217, herausgegeben von E. Hatschek, S. 88.

[15]) Vgl. Ostwald's Klassiker Nr. 217, herausgegeben von E. Hatschek, S. 80.

[16]) Ostwald's Klassiker Nr. 217, S. 83. Der Titel von Ramsay's Arbeit heißt: „Pedetic motion in relation to colloidal solutions", und handelt über die von H. Picton zum ersten Male in polydispersen As_2S_3-Solen bei Immersionsbetrachtung beobachtete, äußerst schnelle Brown'sche Bewegung der mikroskopisch gerade noch erkennbaren Teilchenfraktion.

der physikalischen Chemie fiel, der an die Namen Gibbs, van't Hoff, Arrhenius, Wilh. Ostwald, W. Nernst u. a. geknüpft ist. Wir sprechen von dieser Zeit, etwa zwischen 1886 und 1906, heute als von der Periode der klassischen physikalischen Chemie. Die Erfolge dieser Wissenschaft waren so ungewöhnliche, daß die neuen Gesichtspunkte und Prinzipien ausreichend erschienen, um die ganze Welt der physikalisch-chemischen Objekte zu erfassen, zum wenigsten sie zu klassifizieren. Es war die Zeit, in der die Welt von den Physikochemikern einmal eingeteilt wurde in Gleichgewichte und Ungleichgewichte, welch letztere die Physikochemiker bewußt aus ihren Betrachtungen ausschlossen, womit sie freilich nicht ihre Existenz und ihre zuweilen enorme wissenschaftliche und technische Bedeutung aus der Welt schaffen konnten[17]). Zum anderen wurde die physikalisch-chemische Welt eingeteilt in homogene und heterogene Systeme, entsprechend dem Vorgange von Gibbs. Systeme, die nicht im Gleichgewicht waren und ebenfalls nicht eindeutig homogen oder heterogen, interessierten die Vertreter der klassischen physikalischen Chemie in der Regel überhaupt nicht. Ja, die Beschäftigung mit solchen Gebilden wurde zuweilen belächelt und rief sogar gelegentlich eine Art von intellektueller Verachtung hervor, wie man sehr gut z. B. aus den Diskussionsbemerkungen bei den Versammlungen der Bunsen-Gesellschaft in jenen Jahren entnehmen kann. Gewiß gab es weiterblickende Physikochemiker, welche auch die Eigenarten kolloider Systeme einer besonderen, und zwar zunächst experimentellen Untersuchung für würdig hielten. In Wilhelm Ostwald's Institut entstanden z. B. die Dissertationen von Flemming über die Gelatinierung der Kieselsäure, von P. v. Schroeder über die Viskosimetrie der Gelatinesole, von Freundlich über die Flokkung hydrophober Sole usw. Aber ein Arrhenius wollte Jahrzehnte lang nichts von „Kolloiden" wissen, ja warnte vor einer Beschäftigung mit ihnen, bis er in seinem letzten Lebensjahrzehnt selbst von der Kolloidchemie gefangen wurde. Und auch ein van't Hoff spöttelte über die „Kolloidchemiker" noch in den letzten Jahren seines Lebens. War schon bei diesen Großen eine intellektuelle Abneigung gegenüber der Beschäftigung mit diesen in ihrem Sinne „undefinierbaren" Gebilden vorhanden, so war sie natürlich noch größer bei den kleineren Vertretern der „Zunft". Niemand konnte eindringlicher über diese oft verletzende Ablehnung der Kolloidchemie seitens der Physikochemiker jener Zeit aus persönlicher Erfahrung erzählen als einer unserer eigenen großen Männer: Richard Zsigmondy.

Es konnte freilich nicht ausbleiben, daß auch die klassische physikalische Chemie zu den experimentellen Erscheinungen der Kolloidchemie irgendwie Stellung nahm. Da die klassische physikalische Chemie es als selbstverständlich ansah, daß jedes einer wissenschaftlichen Untersuchung würdige System entweder ein homogenes oder aber ein heterogenes System sein müßte, wurde gleichsam als Berechtigungsschein zum Eintritt in die Hallen der physikalisch-chemischen Forschung der Nachweis gefordert: Sind kolloide Lösungen homogene oder heterogene Systeme? Im Jahre 1892 erschien die von Wilhelm Ostwald übersetzte Sammlung der Arbeiten von Gibbs über heterogene Gleichgewichte. Im selben Jahre erschien aber auch die wichtige Arbeit von C. Barus und E. A. Schneider, welche den Auftakt eröffnete zu jener denkwürdigen Diskussion über die „Suspensions- oder Lösungsnatur" oder über die „Homogenitäts- oder Heterogenitätstheorie" der Kolloide.

Es ist hier nicht der Ort, auf die Geschichte dieser über Jahrzehnte sich erstreckenden Diskussion näher einzugehen[18]). Es sei nur kurz daran erinnert, daß Zsigmondy, einer der eifrigsten Vertreter der „Lösungstheorie", einen Nobel-Preis erhielt „für den Nachweis der Heterogenität kolloider Systeme", ein wunderschönes, ja tröstliches Beispiel für die Allmacht des Experimentes, wobei aber derselbe Zsigmondy auch den Nachweis führte, daß es „amikronische" Goldsole gibt. Hier sei nur die geschichtlich hochbedeutsame Tatsache hervorgehoben, daß diese der klassischen physikalischen Chemie entnommene theoretische Fragestellung einen Zwiespalt in die Kolloidchemie hineinbrachte, der vorher nicht vorhanden gewesen war, wie z. B. die voranstehenden Zitate von Berzelius, Picton und Linder, Ramsay usw. zeigen. Einen Zwiespalt, der aber auch im Gegensatz stand zu dem rein experimentellen Vorhandensein von Übergangserscheinungen, wie sie die etwa As_2S_3-Sole von Picton und Linder schon sinnfällig demonstrierten. Es war der Totalitätsanspruch der klassischen physikalischen Chemie, der die experimentell durchaus zusammengewachsenen zwei historischen Wurzeln der Kolloidchemie wieder

[17]) Vgl. hierzu Kolloid-Z. 83, 116 (1938).

[18]) Man findet eine historische Schilderung bis zum Jahre 1909 in der ersten Auflage des Grundriß der Kolloidchemie des Verfassers (Dresden 1909). Desgleichen (kürzer) in „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen" 11. Aufl. (Dresden 1937), S. 12.

aufspaltete. Es war der Versuch, auch die kolloiden Systeme hineinzuzwängen unter die zwei klassischen Begriffe: homogen und heterogen, der Versuch, die experimentell kontinuierliche Erscheinungsreihe wieder zu zerlegen in zwei Klassen von Gebilden, die den historischen Anfangsgliedern der Reihe entsprachen, den groben Niederschlägen und den hochdispersen Lösungen.

In der Tat gilt die Antithese: homogen oder heterogen mit Recht für diese zwei End- oder Anfangsglieder, freilich aber nur für sie, wie die Physikochemiker jener Zeit selbst hätten erkennen können, falls sie die Arbeiten von Gibbs sorgfältiger gelesen hätten. Obschon der Verf. schon oft und an verschiedenen Stellen[19]) darauf hingewiesen hat, daß nach Gibbs eigener Definition der Phasenbegriff nicht auf Zerteilungen angewendet werden darf, seien diese wichtigen Sätze nochmals gebracht im Hinblick darauf, daß sie anscheinend noch immer manchen Fachgenossen unbekannt geblieben sind. Der Begriff der Phase ist ein Volumbegriff, und zwar der Begriff eines Volums von kleiner spezifischer Oberfläche, bei dem „die Änderungen der Anteile der Energie und Entropie, welche von den Trennungsflächen zwischen den heterogenen Massen herrühren, so klein sind im Verhältnis zu den Änderungen der Teile der Energie und Entropie, welche von den Mengen dieser Massen abhängen, daß sie neben den letzteren vernachlässigt werden können. Wir gingen in der Tat von der Voraussetzung aus, daß wir den Teil der Energie usw. vernachlässigen können, welcher von den Trennungsflächen zwischen den heterogenen Massen herrührt. Nun ist in vielen Fällen und zu manchen Zwecken, wie im allgemeinen, wenn die Massen groß sind, eine derartige Voraussetzung völlig gerechtfertigt. In dem Falle aber solcher Massen, welche in oder zwischen Stoffen von abweichender Natur oder Zustand gebildet werden, und welche im ersten Augenblick ihrer Bildung außerordentlich klein sein müssen, ist eine solche Annahme ganz unzulässig, da die Oberflächen im Verhältnis zu den Massen als außerordentlich groß angesehen werden müssen[20])".

In diesem Sinne enthält also auch schon der Ausdruck „mikroheterogen" eine contradictio in adjecto. Auch der Versuch, die Phasenregel dadurch auf Zustandsänderungen kolloider Systeme anwendbar zu machen, daß man die freie Oberflächenenergie als weitere Variable einführt, erscheint aussichtlos schon im Hinblick auf die oft zu beobachtende Irreversibilität, Hysterese und Heterodromie dieser Zustandsänderungen. So sind denn auch entsprechende Erweiterungsversuche (P. Pawlow, R. C. Tolman u. a.) in formalen Rechnungen stecken geblieben und haben bisher nicht zu praktischen Resultaten geführt. Auch der klassischen Forderung des Vorhandenseins eines reversiblen Gleichgewichts gehorchen kolloide Systeme in vielen Fällen demonstrativ nicht, so sinnfällig, ja radikal und gleichzeitig gut reproduzierbar diese Zustandsänderungen auch sein mögen. Man denke etwa an die Neutralsalzkoagulation lyophober Sole.

Der Verfasser war selbst vor etwa 35 Jahren, erzogen in den Lehren der klassischen physikalischen Chemie, so beeindruckt von den augenfälligen Resultaten der 1903 entstandenen Ultramikroskopie, daß er noch im Jahre 1909 in der ersten Auflage seines Grundrisses selbst von einem „Siege der Heterogenitätstheorie" sprach. Er weiß es heute mit vielen Fachgenossen besser. Wenn man schon ein optisch auflösbares Goldsol ein „heterogenes" System nennen will, so muß man laut sagen, daß hier mit dem Begriff „heterogen" jedenfalls nicht der Gibbs'sche Begriff „heterogen" gemeint wird. Noch besser ist es natürlich, ein ganz anderes, nicht mißverständliches Wort zu wählen.

9. Es bedeutete eine bewußte, keineswegs leichte Emanzipation von den Begriffen der klassischen physikalischen Chemie, als im Jahre 1906, erheblich klarer aber erst 1912, der Versuch gemacht wurde[21]), die zwei experimentellen historischen Wurzeln der Kolloidchemie auch theoretisch wieder zu vereinigen. Es entstand bekanntlich der Begriff der dispersen Systeme.

Die Welt der physikalisch-chemischen Objekte kann nicht erschöpfend aufgeteilt werden in homogene und heterogene Systeme. Es gibt noch andere allgemeine physikalisch-chemische Zustände, von ebenso allgemeiner Natur wie homogen und heterogen, oder aber wie kristallin und amorph, wie fest, flüssig und gasförmig, Solche weitere allgemeine Zustandsformen sind die dispersen Zustände, unter denen wir nun neuerdings Gleichgewichte

[19]) Zum Beispiel bereits 1911, Grundriß der Kolloidchemie, 2. Aufl. (Dresden 1911), S. 132. Oder auch zur ganzen Frage: Z. f. Elektrochemie **41**, 415 (1935); daselbst weitere Literatur über Phasenregel und Kolloidchemie.

[20]) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von Wilh. Ostwald (Leipzig 1892), S. 75, 89, 90 usw.

[21]) Kolloid-Z. **1**, 291, 331 (1907); Kolloid-Beih. **4**, 1 (1913). Wo. Ostwald, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie (Dresden 1912) usw.

wie Ungleichgewichte finden. Die Angelegenheit war keineswegs nur eine nomenklatorische, sondern eine begriffliche Arbeit, die einerseits eine Emanzipation vom Phasenbegriff, anderseits eine neue Abstraktion der grundlegenden Gemeinsamkeiten aller hier in Frage kommenden Systeme erforderte, und die erst hinterher ihre neue deduktive Klassifikation ermöglichte. In der Tat wurde die Theorie der dispersen Systeme ausdrücklich aufgestellt und entwickelt in dem Bemühen, eine Wiederverschmelzung, womöglich eine endgültige Verschmelzung der beiden Wurzeln der Kolloidchemie herbeizuführen. Zugleich wurde von Anfang an auf die besondere Bedeutung des Studiums der Übergangserscheinungen m. a. W. auf die experimentelle Kontinuität der verschieden dispersen Zustände hingewiesen, wie sie sich besonders schön z. B. aus den damals beginnenden Arbeiten Svedbergs und seiner Schüler „über die körperliche Existenz der Moleküle" ergab. In diesem Sinne betrachtet sich die Theorie der dispersen Systeme als den unmittelbarsten Ausdruck der experimentellen Erfahrung von der Kontinuität der hier betrachteten Erscheinungen.

Wieweit diese Verschmelzung mit Hilfe des Begriffes der dispersen Systeme schon heute gelungen ist, untersteht nicht allein dem Urteil des Verfassers. Auch heute spielt ja der klassische hier als irrtümlich hingestellte Dualismus noch immer eine Rolle. Auch heute noch erkennen wir die zwei historischen Wurzeln der Kolloidchemie in der Frage, ob es zweckmäßiger ist, ein geladenes kolloides Teilchen als ein abnorm großes und irregulär gebautes Ion, oder aber als einen Kondensator von ungewöhnlich starker Krümmung zu betrachten. Auf der anderen Seite aber gibt es heute auch schon einige Beziehungen, die sogar in einer extrem einfachen mathematischen Form für alle dispersen Systeme gültig sind, z. B. das Gesetz von der Konstanz der mittleren kinetischen Energie, das für Moleküle, Mizelle und Sterne gilt. Und auch die Struktur der elektrischen Doppelschicht erscheint in den neuesten Theorien nicht mehr allzu verschieden von der Struktur der sog. Ionenwolke. Wir wissen ferner, daß in der Reihe verschieden disperser Systeme Maxima- und Minima-Funktionen der Eigenschaften die häufigsten Formen quantitativer Gesetzmäßigkeiten darstellen usw.

Es gehört auch nicht allzuviel Sehergabe dazu, vorauszusagen, daß in weiteren 35 Jahren die heute von einigen Fachgenossen so leidenschaftlich diskutierte Antithese: Molekül oder Micell? ganz ähnlich wie die Antithese: homogen oder heterogen? gegenstandslos geworden sein wird. Denn auch die Intensität und Spezifität der Valenzen oder der Bindungskräfte zeigt alle Zwischenstufen zwischen den Extremen. Auch gegenüber diesem neuen Versuch einer theoretischen Spaltung der zwei historischen Wurzeln der Kolloidchemie wird die experimentelle und damit die zeitbeständigere, die lebende Vereinigung dieser zwei Erkenntnisreihen bestimmt standhalten.

Nur eine solche Theorie wird von Dauer sein, welche diese vielfältige Kontinuität niemals aus dem Auge verliert.

Und was die obenstehenden Bemerkungen über die Einstellung der klassischen physikalischen Chemie gegenüber der Kolloidchemie anbelangt, so möge der Leser bitte nicht vergessen, daß der vorliegende Aufsatz ein historischer, also ein Rückblick ist.

Zusammenfassend

ergibt sich also, daß neben der bekannten historischen Wurzel der Kolloidchemie, die dem Studium der Lösungen entsprang, eine zweite, ältere, unbekanntere existiert, die aus dem Studium von Niederschlägen hervorging. Diese bisher wenig beachtete andere Reihe von Forschungen ist geknüpft an die Namen von B. J. Richter, J. Berzelius und insbesondere Francesco Selmi. Es wird über die Vereinigung dieser zwei Erkenntnisreihen in experimenteller Hinsicht, über die Versuche, sie theoretisch wieder zu trennen, und über andere Versuche, diese experimentelle Kontinuität endgültig theoretisch festzulegen, kurz berichtet.

Über Strukturviskosität an erweichendem Selenglas.

Von Ernst Jenckel. (Eingegangen am 18. August 1938.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin.)

Berechnet man die Viskosität nach dem Newton'schen Ansatz, so erhält man bei manchen Stoffen Werte, die sich mit der zur Messung verwandten Schubspannung ändern. Man bezeichnet dieses Verhalten als Strukturviskosität. Strukturviskosität wurde vielfach an den Lösungen hochmolekularer und kolloider Stoffe festgestellt, dagegen liegen wohl keine Untersuchungen an eben erweichenden Gläsern mit Viskositäten von etwa 10^{13} abs. Einh., also in ihrem Einfrierbereich (Transformationsbereich) vor, wenn man von einigen mit dem Plastometer ausgeführten Versuchen an Kunstharzen absieht[1]). Zwischen der Strukturviskosität und der Elastizität ist schon öfter ein Zusammenhang vermutet worden. Nun läßt sich an verdünnten Lösungen die Elastizität nicht unmittelbar messen, wohl aber an erweichenden Gläsern. Hierüber wird am Beispiel des Selenglases im folgenden berichtet.

Belastet man einen Faden oder ein Stäbchen von der Länge 1, so beobachtet man zunächst eine ziemlich rasche Verlängerung (von A bis B,

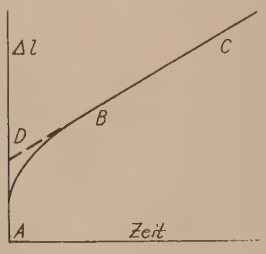


Fig. 1

Fig. 1), die auf das Zusammenwirken von elastischer Verformung, elastischer Nachwirkung und viskosem Fließen zurückzuführen ist. Anschließend folgt eine konstante langsame Verlängerung (von B bis C), die nur dem viskosen Fließen entspricht, während das Stück A D die gesamte elastische Verlängerung $\Delta l_{elast.}$ angibt. Der verwandte Apparat wurde früher an anderer Stelle beschrieben[2]). Die Viskosität η' erhält man aus der Dehnungsgeschwindigkeit $\frac{\Delta l}{\Delta z}$ und der Zugspannung σ nach der Formel

$$\eta' = \frac{1}{F} = \frac{\Delta z \cdot l \cdot \sigma}{\Delta l \cdot 3}$$

während der Elastizitätsmodul E aus $E = \frac{\sigma}{\Delta l_{elast.}/l}$ anzugeben ist.

Für Selenglas sind in Tabelle I die so berechneten Viskositäten für die drei Temperaturen 29,60, 31,35 und 34,73° eingetragen. Sie zeigen deutlich das für die Strukturviskosität charakteristische Absinken mit steigender Spannung. Vor diesen Messungen befand sich das Glas hinreichend lange bei den betreffenden Temperaturen, um sich ins Gleichgewicht zu setzen, wovon man sich auch durch besondere Versuche mit der Spannung 1 kg/mm² überzeugte.

Um das Ausmaß der Strukturviskosität bei den drei Temperaturen zu vergleichen, sind in Fig. 2 die Werte $\frac{\eta'}{\eta_{\sigma=1\,kg/mm^2}}$ eingetragen, wo-

Tabelle I.
Abnahme der scheinbaren Viskosität η' mit der Spannung.

Temp.	σ kg/mm²	F in $\frac{mm^2}{Min.\text{-}kg}$	η' in abs. Einh.
	$l_0 = 55{,}1$ mm; $q_0 = 0{,}1099$ mm²		
34,73	1,020	$2{,}522 \cdot 10^{-2}$	$2{,}336 \cdot 10^{11}$
	1,035	2,610	2,258
	0,526	2,200	2,678
	0,175	1,856	3,176
	1,230	2,840	2,075
	1,475	2,930	2,012
	$l_0 = 47{,}3$ mm; $q_0 = 0{,}2188$ mm²		
29,60	1,030	$6{,}85 \cdot 10^{-4}$	$8{,}60 \cdot 10^{12}$
	1,540	8,46	6,96
	0,507	5,40	10,91
	0,350	5,42	10,87
	0,833	6,61	8,91
	1,322	8,28	7,12
	1,330	8,30	7,10
	1,830	10,38	5,68
	$l_0 = 50{,}1$ mm; $q_0 = 0{,}1807$ mm²		
31,35	1,086	$2{,}458 \cdot 10^{-3}$	$2{,}398 \cdot 10^{12}$
	0,567	1,956	3,011
	0,274	1,855	3,177
	1,595	3,000	1,964
	0,821	2,042	2,884
	1,315	2,690	2,190
	0,774	2,170	2,715
	1,950	3,494	1,687

[1]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 52.

[2]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43**, 796 (1937).

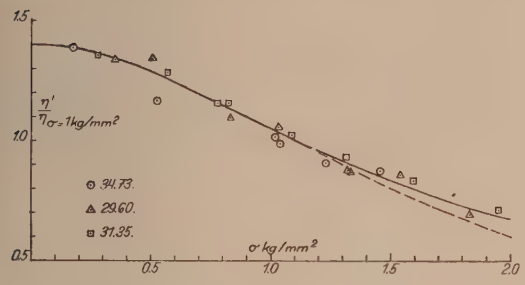


Fig. 2

bei $\eta_{\sigma=1\,\mathrm{k}\,/\mathrm{mm}^2}$ der früheren[3]) Arbeit entnommen wurde. Die Meßpunkte ordnen sich sämtlich innerhalb der Versuchsfehler von meist nur etwa $\pm$ 3 Proz. zu einer Kurve; die Strukturviskosität hat sich also im Gegensatz zur Viskosität selbst mit der Temperatur nicht merklich geändert.

Von Philippoff[4]) wurde für die Strukturviskosität folgende Formel angegeben

$$\eta' = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \tau^2/\gamma^2}, \qquad (1)$$

in der η_∞ und η_0 die spannungsunabhängigen Viskositäten bei sehr hoher bzw. sehr niedriger Spannung, τ die Schubspannung, die unter unseren Bedingungen gleich einem Drittel der Zugspannung σ ist und γ eine Konstante bedeuten. Die in Fig. 2 ausgezogene Kurve ist mit der Gleichung

$$\frac{\eta'}{\eta_{\sigma=1\,\mathrm{kg/mm^2}}} = \frac{\left(1 + K\cdot\frac{\sigma^2}{9\gamma^2}\right)\left(1 + \frac{1}{9\gamma^2}\right)}{\left(1 + \frac{\sigma^2}{9\gamma^2}\right)\left(1 + K\frac{1}{9\gamma^2}\right)} \cdot 1{,}052$$

berechnet, die sich aus (1) unmittelbar ergibt. Die Kurve schließt sich den Meßpunkten recht gut an. Hierbei ist $\gamma = 1{,}482$ und $K = \eta_\infty/\eta_0 = 0{,}2$ gesetzt, während der Faktor 1,052 nur der geringen Abweichung dieser Messungen gegenüber den früher für $\sigma = 1$ kg/mm² mitgeteilten Rechnung trägt. Der Wert K läßt sich nur schätzen, da man zu seiner experimentellen Bestimmung sehr hohe Spannungen anlegen müßte, unter denen das Selenglas zerreißt. Eine Änderung von K beeinflußt den Verlauf der zu beobachtenden Kurve nur wenig.

Früher hat Eisenschitz[5]) die Strukturviskosität mit der Formel

$$\eta' = \frac{\eta_0}{1 + \tau^2/\gamma^2}$$

darzustellen versucht, aus der sich entsprechend

$$\frac{\eta'}{\eta_{\sigma=1\,\mathrm{kg/mm^2}}} = \frac{1 + \frac{1}{q\,\gamma^2}}{1 + \frac{\sigma^2}{q\,\gamma^2}}$$

ergibt. Diese Formel setzt ein unbegrenztes Abnehmen der Viskosität mit steigender Spannung voraus. Die so berechnete gestrichelte Kurve in Fig. 2 gibt bei Spannungen von 1,5 bis 2 kg/mm² die Meßpunkte doch wohl schlechter wieder als die Philippoff'sche Formel, während sie mit dieser bei der gewählten Konstanten $\gamma = 1{,}832$ bei kleinen Spannungen praktisch zusammenfällt.

Aus der Verlängerung des Fadens läßt sich, wie eingangs erwähnt, auch die elastische Verformung und damit der Elastizitätsmodul E herleiten. In den hier beschriebenen Messungen, die unmittelbar an die zitierte frühere Arbeit anschlossen, war aus experimentellen Gründen die Länge zur Zeit 0, die für den Wert des Elastizitätsmoduls wichtig ist, noch nicht genügend beachtet worden. Es können deshalb hier keine genauen Werte für E angegeben werden. Die beobachteten Werte lagen für $\sigma = 1$ kg/mm² meist zwischen 0,5 und $1 \cdot 10^3$.

Diese E-Werte sind nun um 2 bis 3 Größenordnungen höher als die für die Strukturviskosität wichtige Konstante γ, entgegen vielfachen Vermutungen. Eine reversible Dehnbarkeit, die dem Wert für γ ungefähr entspräche, beobachtet man am Selen erst bei wesentlich höheren Temperaturen, nämlich nach K. H. Meyer und I. F. Sievers[6]) bei 70° auf das 2—3fache und nach A. Kutzelnigg[7]) bei 57° auf das 1,4fache. Durch die elastische Verformung wird das Material in seiner Natur verändert, was sich in einer geringeren Viskosität äußert. Ein zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen Elastizität und Strukturviskosität läßt sich aber zur Zeit wohl noch nicht angeben.

Der eben gezogene Vergleich wird, da an ein und demselben Faden Elastizität und Viskosität gemessen wurde, nicht durch die ansich mögliche Existenz chemisch verschiedener Modifikationen im Selenglase beeinträchtigt. In Analogie zum Schwefel scheinen verschiedene Modifikationen auch in der Schmelze bzw. im Glas zu existieren, worauf neben den Versuchen von

[3]) E. Jenckel, loc. cit.

t	34,73°	29,60°	31,35°
$\eta'_{\sigma=1\,\mathrm{kg/mm^2}}$	$2{,}291 \cdot 10^{11}$	$8{,}054 \cdot 10^{12}$	$2{,}366 \cdot 10$

[4]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **71**, 1 (1935).
[5]) R. Eisenschitz, Kolloid-Z. **64**, 184 (1933).
[6]) K. H. Meyer und I. F. Sievers, Naturwiss. **25**, 171 (1935).
[7]) A. Kutzelnigg, unveröffentlicht.

G. Briegleb[8]) über die Lösungsgeschwindigkeit des von verschieden hohen Temperaturen abgeschreckten Selenglases, auch folgende Beobachtung[9]) hinweist. Fäden, die durch Einschmelzen in Glaskapillaren bei 350—450°, Abschrecken und Abätzen in Flußsäure hergestellt waren, unterschieden sich deutlich von den bei 70—110° gezogenen Selenglasfäden, die zu den oben beschriebenen Viskositätsmessungen verwandt wurden. Solche gegossene, etwa 0,35—0,5 mm dicke Fäden, die etwa 10 Min. auf 42° erhitzt und dann auf Zimmertemperatur gebracht wurden, blieben einige Stunden lang so bildsam, daß sie leicht um 180° gebogen werden konnten, während die Fäden im ursprünglichen Zustand eine bleibende Verformung nicht zuließen, sondern schon bei geringer Beanspruchung brachen. Längeres Erhitzen auf etwas niedrigere Temperatur (z. B. 4 Stdn. auf 36°) hatte ein ähnliches Ergebnis. Nach etwa 5stündiger Lagerung bei Zimmertemperatur war die Bildsamkeit wieder verschwunden. Im Gegensatz zu den gegossenen, zeigten die gezogenen Fäden nur ausnahmsweise dieses Verhalten.

[8]) G. Briegleb, Z. physik. Chem., Abt. A. **144**, 321, 340 (1930).
[9]) A. Kutzelnigg, unveröffentlicht.

Zusammenfassung.

Die Viskosität des eben erweichenden Selenglases nimmt mit steigender Spannung deutlich ab. Diese Abnahme läßt sich mit einer von Philippoff angegebenen Formel gut wiedergeben, jedoch hat die darin enthaltene Konstante γ nicht die Bedeutung eines Elastizitätsmoduls, wie die unmittelbare Bestimmung dieses Moduls zeigt.

Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe VI.[1])

Die Doppelbrechung der Hermans'schen Hydratzellulosegele.

Von O. Kratky und P. Platzek.
(Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.)
(Eingegangen am 25. Juli 1938.)

Einleitung.

In den vorhergehenden Mitteilungen konnte die Geometrie der Deformationsvorgänge an Zellulose- und Zelluloseesterfilmen wesentlich klargestellt werden, wobei sich die Röntgenmethode als das wichtigste Hilfsmittel erwiesen hat. Daneben wurde auch die Doppelbrechung verwendet, die zwar keine vollständige Richtungsverteilung der Mizellen, sondern nur die mittlere Streuung um eine bestimmte Richtung ergibt, sich aber dafür durch die große Einfachheit auszeichnet, mit der die Messungen durchgeführt werden können. Diese Methode ist überdies auf bestimmte Objekte anwendbar, bei denen die Röntgenmethode praktisch versagt. Es ist dies erstens dort der Fall, wo das Beugungsbild sehr unscharf und für eine quantitative Auswertung daher unbrauchbar ist und zweitens bei Objekten von mikroskopischen Dimensionen, wo der Anwendung der Röntgenmethode zumindest große experimentelle Schwierigkeiten entgegenstehen.

Schließlich stellt die optische Untersuchung, falls die Richtungsverteilung schon als bekannt vorausgesetzt werden darf, eine wichtige Ergänzung dar, denn sie vermag dann über zahlreiche interessierende kolloidchemische Fragen, wie Kolloidgehalt eines Gels[2]), gegenseitige Lagerung benachbarter Mizellen[3]), Wechselwirkung zwischen Quellungsmittel und Mizelloberfläche[4]) Auskunft zu geben.

Allerdings hat man damit zu rechnen, daß drei Arten von Doppelbrechung auftreten können und ist letzten Endes eine Zerlegung in diese drei Anteile zu erstreben. In der vorliegenden Untersuchung an Hydratzellulosegelen, welche nach einem von P. H. Hermans[5]) angegebenen Verfahren hergestellt waren[6]), versuchen wir eine solche Analyse in der Absicht durchzuführen, damit einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der mizellaren Struktur und des Deformationsmechanismus dieser Substanzen zu erbringen.

Zunächst sei eine kurze Charakteristik der drei Doppelbrechungsarten vorangestellt.

[1]) I., II., III. und V. Mitteilung: O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935); **84**, 149 (1938); IV. Mitteilung: F. Breuer, O. Kratky und G. Saito, Kolloid-Z. **80**, 139 (1937).

[2]) H. H. Weber, Pflügers Arch. **235**, 205 (1934); D. Noll und H. H. Weber, ebenda **235**, 234 (1934).
[3]) II. Mitteilung.
[4]) A. Frey-Wyssling.
[5]) P. H. Hermans und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **82**, 58 (1938); **83**, 71 (1938).
[6]) Für die Überlassung einer ausreichenden Menge dieses Materiales sind wir Herrn Dr. P. H. Hermans zu größtem Dank verpflichtet.

Die Eigendoppelbrechung ist eine aus den Gangunterschieden der einzelnen Mizellen zusammengesetzte Größe und das Resultat dieser Superposition von der Richtungsverteilung der Mizellen abhängig. Die Messung der Doppelbrechung bietet also die Möglichkeit, Theorien über den Verlauf der Ordnungsvorgänge bei der Deformation zu prüfen. Dieser Weg konnte bereits mit Erfolg beschritten werden, als die unter Zugrundelegung „freischwebender" Mizellen durchgeführte Berechnung des Ordnungsvorganges bei stark gequollenen Zelluloseesterfilmen verifiziert wurde[7]).

In allen Fällen, wo gequollene Objekte untersucht werden, tritt auch eine Stäbchendoppelbrechung auf. Diese verursacht jedoch keine schwerwiegende Komplikation, denn bei „Ordnung in kleinen Bereichen"[8]) steht ihr Wert, wie gezeigt werden konnte, in einfacher Beziehung zur Eigendoppelbrechung. Bleibt das Volumen während der Deformation konstant, so stehen beide Doppelbrechungsarten sogar in einem konstanten Verhältnis und die experimentell gemessene Summe beider führt daher zu einer gleichen Kurvenform wie die Eigendoppelbrechung allein[9]).

Die dritte Doppelbrechungsart, die Spannungsdoppelbrechung, trat bei den in dieser Untersuchungsreihe optisch bisher durchgemessenen Systemen (Zelluloseester) kaum nennenswert in Erscheinung, weil hochgequollene Filme und Fäden auf die Dauer keine erhebliche elastische Spannung speichern, so daß durch längeres Warten nach jeder Dehnung die Spannungsdoppelbrechung weitgehend zum Verschwinden gebracht werden konnte.

Bei der Hydratzellulose treten in zweifacher Richtung Komplikationen ein. Erstens bleibt das Volumen bei der Deformation nicht konstant, sondern nimmt im allgemeinen ab. Dadurch ändert sich das Verhältnis von Eigen- und Stäbchendoppelbrechung und muß der jeweilige Quellungsgrad quantitativ mit berücksichtigt werden. Zweitens sind die untersuchten netzartigen Systeme imstande, praktisch unendlich lang elastische Spannungen zu speichern. Es kann also das Auftreten einer Spannungsdoppelbrechung nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

1. Zerlegung in Stäbchen- und Eigendoppelbrechung.

Die einzige Doppelbrechungsart, für welche die Theorie bei Kenntnis der Brechungskoeffizienten von kolloider Substanz und Quellungsmittel, sowie bei bekannter Richtungsverteilung der Mizellen ohne weiters den absoluten Betrag anzugeben gestattet, ist die Stäbchendoppelbrechung. Es ist daher zweckmäßig, bei der Zerlegung der gemessenen Gesamtdoppelbrechung in ihre drei Anteile so zu beginnen, daß man die theoretisch berechnete Stäbchendoppelbrechung von dieser Summe abspaltet. Wir beginnen in diesem Sinne mit ihrer Berechnung.

Die hier zuständige Wiener'sche Theorie hat sich bei anorganischen Mischkörpern ausgezeichnet bewährt[10]). Auf dem Gebiet der Zellulose konnte die Theorie dagegen nur qualitativ verifiziert werden, während eine quantitative Interpretation der Messungen unmöglich war[11]). Für die Unstimmigkeiten wurde die mögliche Deutung gegeben, daß das Quellungsmittel in irgendwelcher Weise mit der Oberfläche der Mizellen in Wechselwirkung tritt und dadurch die am reinen Quellungsmittel gemessenen Brechungsindizes für die absorbierter Flüssigkeiten nicht mehr gelten.

Anderseits hat sich nach den schönen Untersuchungen von H. H. Weber[12]) die Wiener'sche Theorie an gequollenem Myosin wenigstens innerhalb gewisser Grenzen der Zusammensetzung des Imbibitionsmittels quantitativ bewährt. Da es sich bei diesen Untersuchungen um hochgequollene Systeme handelt, vermuteten wir, daß auch bei den Zellulosegelen die Stimmigkeit viel besser werden wird, wenn man zu hohen Quellungsgraden übergeht. Wenn auch die unmittelbar an den Mizelloberflächen sitzende Quellungsmittelschicht ein anomales optisches Verhalten aufweisen sollte, so wird für die entfernteren Schichten zweifellos weitgehend der normale Brechungsindex maßgebend sein. Das gesamte — mittlere — Verhalten wird sich daher umsomehr den mit den bekannten Brechungsindizes berechneten Wiener'schen Ausdrücken nähern, einen je geringeren Prozentsatz der gesamten Quellungsmittelmenge die unmittelbar an den

[7]) IV. Mitteilung.

[8]) Wie in der II. Mitteilung näher ausgeführt, wollen wir unter „Ordnung in kleinen Bereichen" die Tatsache verstehen, daß auch in einem ungeordneten Objekt benachbarte Mizellen annähernd parallel liegen und die in jedem makroskopischen Teil des Objektes vorhandene Lagemannigfaltigkeit durch Addition der gegenseitigen kleinen Verwerfungen zustandekommt.

[9]) IV. Mitteilung.

[10]) Vgl. Ambronn-Frey, Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926), 111ff.

[11]) A. Frey-Wyssling,

[12]) Siehe Fußnote 2.

Mizelloberflächen haftende ausmacht, d. h. je größer der Quellungsgrad ist.

Die käuflichen Hydratzellulosefilme und -fäden sind nun für derartige Untersuchungen viel zu wenig quellbar. Nun haben die von Hermans und de Leeuw hergestellten und uns freundlichst überlassenen Hydratzellulosefäden einen Quellungsgrad von 500—600 Proz. und stellen so ein ideales Objekt für den neuerlichen Versuch einer Anwendung der Wiener'schen Theorie dar.

Diese gibt für die Brechungsindizes n_0 und n_a des ordentlichen und des außerordentlichen Strahles nach Durchtritt durch ein System von parallelen in irgendeinem Medium eingebetteten Stäbchen die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} n_a^2 &= \delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2, \\ n_o^2 &= n_2^2 \frac{(\delta_1 + 1) n_1^2 + \delta_2 n_2^2}{(\delta_1 + 1) n_2^2 + \delta_2 n_1^2}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

woraus folgt:

$$n_a^2 - n_o^2 = \frac{\delta_1 \delta_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{(\delta_1 + 1) n_2^2 + \delta_2 n_1^2}. \quad (2)$$

Hierin bedeuten δ_1 und δ_2 die relativen Volumsanteile der Stäbchen und des Zwischenmediums am Gesamtvolumen (also $\delta_1 + \delta_2 = 1$), n_1 und n_2 die zugehörigen Brechungsindizes.

Die Prüfung dieser Formeln erfolgte, indem die im Wasser gequollen aufbewahrten Hydratzellulosefäden durch längeres Einlegen in Glyzerin und Alkohol mit diesen Flüssigkeiten imbibiert wurden. Doppelbrechung und Dimensionen der Fäden wurden in jeder der drei Flüssigkeiten gemessen und nach Abzug der theoretisch berechneten Stäbchendoppelbrechung die Restdoppelbrechungen miteinander verglichen.

Dabei müssen folgende Tatsachen im Auge behalten werden.

a) Wie aus (2) ohne weiteres folgt, ist die Stäbchendoppelbrechung nach Wiener immer positiv, gleichgültig, ob $n_1 > n_2$ oder $n_1 < n_2$.

b) Die nach den Wiener'schen Formeln berechnete Stäbchendoppelbrechung muß zum Vergleich mit dem Experiment mit der Dicke des Präparates und außerdem mit einem Faktor f multipliziert werden, der der Streuung der Mizellen um die Richtung der Faserachse Rechnung trägt. Die Vorbedingung dafür, daß überhaupt eine der Theorie entsprechende Stäbchendoppelbrechung auftritt, ist die schon oft erwähnte „Ordnung in kleinen Bereichen", und je nachdem, ob diese kleinen Bereiche nun kleinere oder größere Winkel miteinander einschließen, addieren sie sich hinsichtlich ihrer Wirkung mehr oder weniger.

c) Die Eigendoppelbrechung eines aus Einzelmizellen zusammengesetzten Körpers hängt in gleicher Weise vom Ordnungsgrad dieser Teilchen ab. Es besteht aber noch eine zweite Abhängigkeit der Eigendoppelbrechung, und zwar vom Quellungsgrad. Dieselbe Menge von Mizellen verteilt sich bei verschiedenen Quellungsgraden auf verschiedene Volumina, so daß bei höherer Quellung längs der Wegeinheit des durchtretenden Lichtstrahles weniger Teilchen zu liegen kommen als bei geringerer. Die Restdoppelbrechung, welche nach Subtraktion der nach b) berechneten Stäbchendoppelbrechung erhalten wird, muß also erst unter Berücksichtigung dieses Umstandes auf vergleichbare Zustände — am besten auf 100proz. Gel — bezogen werden.

Die Versuche wurden zunächst am einfachsten und daher eindeutigsten Fall, nämlich einem maximal, d. i. 110 Proz. gedehnten und nahezu vollkommen orientierten Faden durchgeführt. Daß die Ordnung wirklich sehr weitgehend ist, geht vor allem aus den Röntgendiagrammen hervor, über welche in der nächsten Mitteilung dieser Reihe ausführlich berichtet wird. In diesem Fall wird der in b) erwähnte Verteilungsfaktor f nahezu gleich 1 und überdies besteht, eben weil die Ordnung eine praktisch schon vollständige ist, eine weitgehende Unabhängigkeit derselben vom Quellungsgrad. Die Länge des Fadens wurde in den verschiedenen Quellungszuständen durch Einspannung konstant gehalten, so daß die Abhängigkeit der spezifischen Eigendoppelbrechung von der Volumsquellung durch den Quer-

Tabelle I[13]).

1 Imbibitionsflüssigkeit	2 Quellungsgrad q	3 Dicke mm	4 Gemessene Doppelbrechung	5 spezif. St-Do berechnet	6 Gesamt-St-Do	7 Gesamt-E-Do	8 Spezif. E-Do für $q = 1$
Wasser	2,78	0,552	16,99 λ	$6{,}90 \cdot 10^{-3}$	6,92 λ	10,07 λ	$27{,}9 \cdot 10^{-3}$
Alkohol	2,34	0,505	17,50 λ	$5{,}67 \cdot 10^{-3}$	5,22 λ	12,28 λ	$31{,}2 \cdot 10^{-3}$
Glyzerin	2,63	0,536	13,98 λ	$2{,}93 \cdot 10^{-3}$	2,86 λ	11,12 λ	$30{,}0 \cdot 10^{-3}$

[13]) St-Do bedeutet Stäbchendoppelbrechung, E-Do Eigendoppelbrechung.

schnitt q gegeben ist. In Tabelle I sind die experimentellen Daten und daraus berechneten Werte zusammengestellt.

Die spezifischen Doppelbrechungsbeträge (= Gangunterschied pro cm Lichtweg) sind in der Tabelle I in cm, Gesamtdoppelbrechungen in Vielfachen der Wellenlänge angegeben, als welche beim verwendeten Tageslicht die des mittleren Grün mit 550 $\mu\mu$ angenommen wurde. Die Berechnung der spezifischen Stäbchen-Doppelbrechung (Spalte 5) kann direkt nach (2) erfolgen, wobei der Quellungsgrad q mit den relativen Volumsanteilen d_1 und d_2 durch die Beziehungen verknüpft ist:

$$\frac{1}{q} = \delta_1; \qquad \frac{q-1}{q} = \delta_2. \tag{3}$$

Die Multiplikation mit der Dicke ergibt dann die gesamte Stäbchendoppelbrechung (Spalte 6). Durch Subtraktion dieser von der Gesamtdoppelbrechung (Spalte 4) erhält man eine Restdoppelbrechung (Spalte 7), die wir als Eigendoppelbrechung bezeichnen. Wird nun durch die Dicke dividiert und zur Umrechnung auf $q = 1$ (100proz. Gel) mit q multipliziert, so erhalten wir die in der letzten Spalte angegebenen Werte. Sie sollten, falls die Wiener'sche Theorie anwendbar ist und keine weitere Doppelbrechungsart (Spannungsdoppelbrechung) in Erscheinung tritt, untereinander, sowie mit der Doppelbrechung einer hochorientierten merzerisierten Zellulose übereinstimmen. Die tatsächlich auftretenden Differenzen bis zu 10 Proz. könnten zu einem erheblichen Teil schon durch die unsichere Bestimmung des Quellungsgrades bedingt sein, zum Teil dürften sich aber dahinter doch Unzulänglichkeiten der Theorie verbergen. Wir wollen aber von diesen Mängeln im Moment absehen und die Werte mit den bei orientierter trockener Hydratzellulose gefunden Werten vergleichen. Frey-Wyssling[14]) gibt für Viskoseseide einen damit übereinstimmenden Wert von 0,03 an. Eigene Messungen an den gleichen Hermansschen Fäden im getrockneten Zustand führten dagegen auf den wesentlich höheren Wert von etwa 0,04. Schließlich finden A. Frey-Wyssling[14, 15]) und J. M. Preston[16]) an merzerisierten Zellulosefasern sogar Werte von 0,049. Auf die verschiedenen Deutungsmöglichkeiten dieser Unstimmigkeiten soll im Moment nicht eingegangen werden. Jedenfalls scheint aber die Anwendung der Wiener'schen Theorie sinnvoll und der durch Umrechnung auf $q = 1$ erhaltene Wert von etwa $30 \cdot 10^{-3}$ eine für die Doppelbrechung der Hydratzellulose als solcher — allerdings bei Vorhandensein von Quellungsmittel — charakteristische Größe zu sein.

Stellt man nun dieselben Versuche auch an niedriger orientierten Präparaten an, so macht es beim Auswerten der Meßergebnisse vor allem Schwierigkeiten, die in b) erwähnte Berücksichtigung der Lagenverteilung richtig durchzuführen. Selbst wenn man durch Röntgenuntersuchungen bzw. durch eine mittels solcher bewiesenen Theorie der Deformationsvorgänge die Richtungsverteilung des in Wasser gedehnten Fadens als bekannt annimmt, wird immer noch durch die Entquellung beim Übergang zu den anderen Imbibitionsflüssigkeiten eine gewisse Unsicherheit verursacht. Man kann nämlich nicht ohne weiteres annehmen, in den verschiedenen Quellungszuständen auch dieselbe Verteilung vor sich zu haben; vielmehr ist es naheliegend, den Verknüpfungsstellen im Netz eine Art Scharnierung zuzuschreiben, so daß durch die geringe Entquellung eines Fadens bei der Imbibition mit einer anderen Flüssigkeit vielleicht eine merklich bessere Orientierung hervorgerufen wird.

Es wurde daher, um die Brauchbarkeit der Wiener'schen Theorie auch für schwächer gedehnte Fäden nachzuweisen, nicht derselbe Weg wie beim Fall maximaler Orientierung eingeschlagen, sondern der Vorgang bei der Auswertung war gerade umgekehrt.

Unter Annahme der Richtigkeit der bei vollständiger Orientierung erhaltenen Ergebnisse und unter Berücksichtigung derselben Voraussetzungen wie dort zerfällt die Gesamtdoppelbrechung G, wenn nur von zusätzlicher Spannungsdoppelbrechung freie Zustände betrachtet werden, wie folgt:

$$G = S \cdot d \cdot f + \frac{E \cdot d \cdot f}{q}. \tag{4}$$

Darin bedeutet E wieder die spezifische Eigendoppelbrechung bei vollständiger Parallelrichtung aller Teilchen bezogen auf den ungequollenen Zustand, ist also eine Materialkonstante. Sie wird als Mittelwert aus den Resultaten des ersten Versuches entnommen und ist mit Rücksicht auf den Quellungsgrad durch q zu dividieren, ferner mit dem Faktor f zu multiplizieren, der wieder der Richtungsverteilung Rechnung trägt, und schließlich noch mit der Dicke d des Präparates. Die Stäbchendoppelbrechung S ist nur mit d und f zu multiplizieren. Man kann nun diesen Faktor f,

[14]) A. Frey-Wyssling, Mikrochemie, Molisch-Festschrift (1936), 106.
[15]) A. Frey-Wyssling, Helv. Chim. Acta **19**, 900 (1936).
[16]) J. M. Preston, Trans. Faraday Soc **29**, 65. (1932).

Tabelle II ($v = 1{,}43$).

	q	d mm	G	S	E aus Tab. I	$\cos 2\varphi$	φ
Wasser	4,57	0,907	$6{,}61\,\lambda$	$5{,}20 \cdot 10^{-3}$		0,342	35° 00′
Glyzerin	3,85	0,794	$6{,}04\,\lambda$	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,389	33° 34′
Alkohol	3,49	0,832	$7{,}52\,\lambda$	$4{,}37 \cdot 10^{-3}$		0,3945	33° 23′

Tabelle III ($v = 1{,}65$).

	q	d mm	G	S	E aus Tab. I	$\cos 2\varphi$	φ
Wasser	4,14	0,766	$10{,}44\,\lambda$	$5{,}67 \cdot 10^{-3}$		0,580	27° 15′
Glyzerin	3,55	0,710	$8{,}51\,\lambda$	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,619	25° 52′
Alkohol	3,35	0,690	$11{,}54\,\lambda$	$4{,}85 \cdot 10^{-3}$		0,666	24° 05′

der in roher Näherung durch Summierung der einzelnen $\cos 2\varphi$-Werte entsteht[17]), als $\cos 2\varphi$ schreiben, wobei φ ein irgendwo zwischen 0 und dem Grenzwinkel liegender mittlerer Winkel der Mizellen mit der Faserachse ist. Der Grenzwinkel ist eine charakteristische Tatsache der Vorstellung vom netzartigen Verhalten eines Körpers, da das Modell bei vorgegebener Dehnung nur Winkel bis zu einem bestimmten Wert zuläßt[18]). Der Faktor ergibt sich dann nach (4) wie folgt:

$$f = \cos 2\varphi = \frac{G}{d\left(\frac{E}{q} + S\right)}. \qquad (5)$$

G, d und q liefert das Experiment, S die Wiener'sche Theorie und E wurde mit deren Hilfe (Tabelle I, Spalte 8) bestimmt. Wenn man dann auf diese Weise vernünftige Werte für φ erhält, so ist dies ein Beweis sowohl für die Brauchbarkeit der Wiener'schen Theorie als auch für die der Vorstellung über den netzartigen Aufbau der Hydratzellulose. In Tabelle II und III sind nun die an schwächer gedehnten Fäden gemessenen Daten und die daraus nach (5) berechneten φ-Werte zusammengestellt.

Schon auf den ersten flüchtigen Blick erkennt man, daß jedenfalls keine unsinnigen Resultate zustande kommen und daß die erhaltenen mittleren Winkel einen deutlichen Gang aufweisen, so zwar, daß kleineren Quellungsgraden kleinere Winkel entsprechen. Es soll nun zuerst untersucht werden, ob die Lage der mittleren Winkel in bezug auf die vorgegebenen Grenzwinkel möglich scheint und zweitens mit aller Vorsicht die Frage geprüft werden, ob die bei Variation des Imbibitionsmittels und festgehaltener Deformation auftretenden kleineren Differenzen der Winkel durch eventuelle Scharnierwirkung in den Verknüpfungsstellen des Netzes erklärt werden können.

Der Wert für den Grenzwinkel α_g ergibt sich aus den in der V. Mitteilung abgeleiteten Formeln. Da durch eine inzwischen ebenfalls an den Hermans'schen Fäden vorgenommene röntgenographische Prüfung[19]) deren weitgehende Gültigkeit erwiesen ist, dürfen wir hier von dieser Theorie Gebrauch machen.

Es wurde die Beziehung abgeleitet:

$$\alpha_g = 2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}, \qquad (6)$$

wo τ ein mit dem Dehnungsgrad v zusammenhängender Parameter ist. Schreibt man nämlich

$$e^{-2\tau} = a, \qquad (7)$$

so gilt:

$$v = \frac{2}{a-1}\left(a + 1 + \frac{4a}{a-1} \ln \frac{a+1}{2a}\right). \qquad (7')$$

Aus (6) und (7) ergeben sich die in Tabelle IV ersichtlichen Grenzwinkel.

Tabelle IV.

v	α_g	φ
1,43	68° 40′	33° 59′
1,65	52° 50′	25° 47′

Wir sehen nun, daß die aus Tabelle II und III entnommenen Mittelwerte für φ etwa die halbe Größe dieser Grenzwinkel besitzen, ein jedenfalls vernünftiges Ergebnis. Wenn dieses auch nicht als ein vollwertiger Beweis für die Wiener'sche Theorie angesehen werden darf, so fügen sich immerhin auch diese Berechnungen befriedigend in den durch diese Theorie und die Vorstellung der Netzstruktur gegebenen Rahmen.

[17]) I. Mitteilung, S. 218f.
[18]) III. Mitteilung, besonders aber V. Mitteilung.
[19]) P. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Es sollen nun noch in aller Kürze die Abweichungen der erhaltenen φ-Werte voneinander bei ein und derselben vorgegebenen Dehnung in Abhängigkeit vom Imbibitionsmittel qualitativ diskutiert werden (Tabelle II und III, letzte Spalte). Bei den komplizierten Verhältnissen an hochpolymeren Substanzen ist die Übereinstimmung bis auf etwa 10 Proz. schon ein überraschend gutes Ergebnis. Da aber die Differenzen in beiden Tabellen in der gleichen Richtung gehen, indem zu kleinen Quellungsgraden auch kleinere Winkel gehören, ist man versucht anzunehmen, daß die durch Entquellung verursachte Zusammenziehung des Netzes infolge einer Art von Scharnierwirkung in den Verknüpfungspunkten auch bessere Orientierung hervorrufen kann. Die Größe dieser Wirkung wäre dann aber von der bereits vorhandenen Ordnung abhängig. Theoretisch ist für ein isotropes Objekt und bei vollständiger Ordnung keine solche Wirkung zu erwarten, während dazwischen irgendwo ein Maximum der Scharnierwirkung liegen müßte. Jede Modellvorstellung führt hier zur Auffassung, daß dieses Maximum sehr weit gegen den vollständig geordneten Zustand hin verschoben sein muß. In diesem Sinne sprechen tatsächlich auch die Experimente, indem bei annähernd gleicher Entquellung bei $v = 1{,}43$ die Winkel um ungefähr 4 Proz., bei $v = 1{,}65$ aber um 12 Proz. kleiner werden. Wenn diese wenigen Angaben auch nicht für den Beweis eines solchen Scharniermechanismus ausreichen, so berechtigen sie doch, die Möglichkeit seines Vorhandenseins zur Diskussion zu stellen.

2. Eigen- und Spannungsdoppelbrechung bei fortschreitender Dehnung.

Die Rechnungen wurden bisher unter völliger Außerachtlassung eines allfällig auftretenden Spannungsdoppelbrechungseffektes durchgeführt, zu welchem Vorgehen wir uns jetzt nachträglich die Berechtigung verschaffen wollen. Es wurde zu diesem Zweck folgender Versuch angestellt: Ein in Wasser gequollener Faden wurde ein kleines Stück elastisch gedehnt, in diesem Zustand durch Kochen im Quellungsmittel möglichst stabilisiert (einstündiges Kochen genügt hierzu vollständig) und seine Dimensionen und Doppelbrechnung noch immer unter elastischer Spannung gemessen. Nun wurde die dehnende Kraft aufgehoben; dadurch schrumpfte der Faden in der Längsrichtung wieder ein wenig zusammen, blieb aber immer noch plastisch gedehnt. Jetzt wurde wieder gemessen und der Vorgang analog dem eben beschriebenen bis zum Zerreißen des Fadens fortgesetzt, wobei jeweils in den elastischen und plastischen Zuständen die interessierenden Daten des Präparates bestimmt wurden. In Fig. 1 sind die so gemessenen Gesamtdoppel-

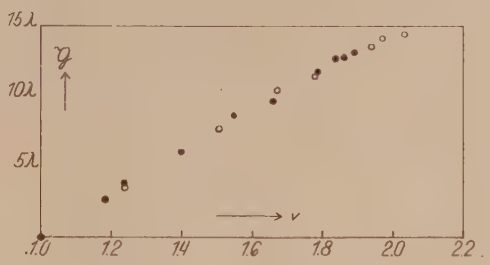


Fig. 1

brechungswerte gegen den Dehnungsgrad aufgetragen, und es bedeuten die schwarzen Kreise plastische, die weißen elastische Zustände. Da alle Punkte mit unbedeutenden, innerhalb der Messungsgenauigkeiten liegenden Streuungen auf einer Geraden liegen, also ein elastisch und ein plastisch auf dieselbe Länge gedehnter Faden praktisch dieselbe Doppelbrechung zeigt, ergibt sich die Berechtigung, bei Versuchen an gequollener Hydratzellulose Spannungsdoppelbrechungseffekte als offenbar innerhalb der Fehlergrenze liegend außer Acht zu lassen. Dieser Schluß wird durch analoge, an Hydratzellulosefilmen erhaltene Dehnungs-Doppelbrechungskurven bestätigt.

Entquillt man einen Faden aber stärker, als es durch Zusammenziehen des Netzes von selbst geschieht, dann steigt die Doppelbrechung um mehr an, als nach den Vorstellungen über Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung zu erwarten wäre, die sich bisher so gut bewährt hatten. Maximal gedehnte und dann getrocknete Fäden ergaben, wie erwähnt, Eigendoppelbrechungswerte, die um 30 Proz. höher lagen als die in Tabelle I erhaltenen und in Tabelle II und III so gut verwendbaren. Es ist derzeit nicht möglich, für diese Diskrepanz eine einigermaßen gesicherte Erklärung zu geben. Jedenfalls bestätigt sich die eingangs erwähnte und besonders von Frey-Wyssling[20]) diskutierte Unmöglichkeit, aus dem optischen Verhalten der trockenen Zellulose und dem Brechungskoeffizienten des Wassers nach der Wiener'schen Theorie das Verhalten der gequollenen Zellulose vorauszusagen. Wohl aber können, wie ausführlich dargelegt wurde, die Gleichgewichtszustände bei Imbibition mit verschiedenen Quellungsmitteln durch diese Theorie jedenfalls in erster Näherung

[20]) Siehe Fußnote 1.

in eine quantitative Beziehung zueinander gebracht werden, wobei von einer wesentlichen Wirkung einer Spannungsdoppelbrechung abstrahiert werden darf.

Nachdem nun über zwei Summanden der Gesamtdoppelbrechung einigermaßen Klarheit herrscht, konnte daran gegangen werden, unter Benützung der gewonnenen Erkenntnisse aus den experimentell gemessenen Werten die Eigendoppelbrechung bei fortschreitender Deformation zu berechnen, auf vergleichbare Zustände zu beziehen und den so erhaltenen Verlauf der Eigendoppelbrechung dem unter Zuhilfenahme der Netzvorstellung theoretisch berechneten gegenüber zu stellen. Zu diesem Zwecke wurden die in Fig. 1 wiedergegebenen Versuche benutzt, aber unter Berücksichtigung des Quellungsgrades und der gleichzeitig auftretenden Stäbchendoppelbrechung umgerechnet. Am übersichtlichsten kann dies an Hand der Beziehung (5) geschehen. Gesamtdoppelbrechung G, Dicke d und Quellungsgrad q werden experimentell gemessen, die Eigendoppelbrechung E für vollständige Orientierung und 100proz. Gel gemäß Tabelle I zu $30 \cdot 10^{-3}$ angenommen und die Stäbchendoppelbrechung S nach Beziehung (2) und (3) berechnet. Es ergibt sich dann der Faktor f, welcher ein unmittelbares Maß für den Anstieg der reinen Eigendoppelbrechung, umgerechnet auf 100proz. Gel darstellt. Will man Absolutwerte angeben, so kann dieser Faktor noch mit $E = 30 \cdot 10^{-3}$ multipliziert werden. In Fig. 2 sind die so erhaltenen

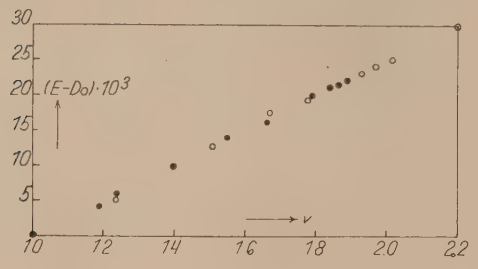


Fig. 2

Größen gegen den Dehnungsgrad v aufgetragen, und man sieht, daß man den Verlauf in erster Näherung als linear bezeichnen darf.

Die theoretische Berechnung des Verlaufes der Eigendoppelbrechung wurde früher bereits allgemein[21]) durchgeführt. Sie ergab sich als Summe über die Anteile

$$dI = J_\alpha \cdot \sin\alpha \cdot \cos 2\omega \cdot \sin^2\mu \cdot d\omega \cdot d\mu \qquad (8)$$

der verschiedenen Mizellrichtungen. Wie Fig. 3

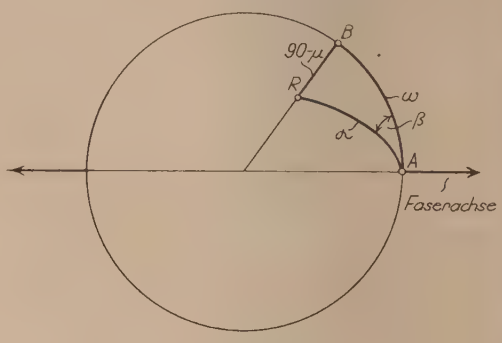


Fig. 3

zeigt, sind ω und μ zwei Winkel, welche die durch den Repräsentationspunkt R gegebene Mizellrichtung festlegen, α ihr Winkel mit der Faserachse und J_α die zugehörige Häufigkeit. Für die letztere wurde in der V. Mitteilung unter Zugrundelegung einer Netzstruktur die Beziehung abgeleitet:

$$\frac{J_\alpha}{J_0} = e^{2\tau} \frac{\left(1+\mathrm{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1+e^{2\tau}\,\mathrm{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}, \qquad (9)$$

gültig von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}$.

Dabei hängt der Parameter τ gemäß (7) und (7') mit dem Dehnungsgrad v zusammen. J_0 ist die für alle Richtungen gleiche Häufigkeit im ungedehnten Faden.

Für die nun über die ganze Lagenkugel — das heißt alle Mizellrichtungen — durchzuführende Integration ist es zweckmäßig, ω und μ durch α und β zu ersetzen. Wie sich aus dem rechtwinkeligen sphärischen Dreieck ABR der Fig. 3 ergibt, bestehen die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \sin^2\mu &= 1 - \sin^2\alpha \cdot \sin^2\beta, \\ \cos 2\omega &= \frac{1 - \cos^2\beta \cdot \mathrm{tg}^2\alpha}{1 + \cos^2\beta \cdot \mathrm{tg}^2\alpha}. \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Bei der Integration über eine Achtelkugel ist von $\beta = 0$ bis $\beta = \pi$ und $\alpha = 0$ bis zum Grenzwinkel $\alpha_g = 2 \operatorname{arc\,tg}^{-\tau}$ zu summieren. Unter Verwendung von (8), (9) und (10) erhält man dann:

$$I = \int_0^{2\operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}} \frac{e^{2\tau}\left(1+\mathrm{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)\sin\alpha}{\left(1+e^{2\tau}\,\mathrm{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)} \left\{ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{(1-\sin^2\alpha\cdot\sin^2\beta)\,(1-\cos^2\beta\cdot\mathrm{tg}^2\alpha)}{1+\cos^2\beta\cdot\mathrm{tg}^2\alpha} \cdot d\beta \right\} d\alpha \qquad (11)$$

[21]) Siehe Fußnote 17.

Dieses Integral wurde graphisch ausgewertet und die so gefundene Abhängigkeit der Eigendoppelbrechung vom Dehnungsgrad in Fig. 4 als Bruch-

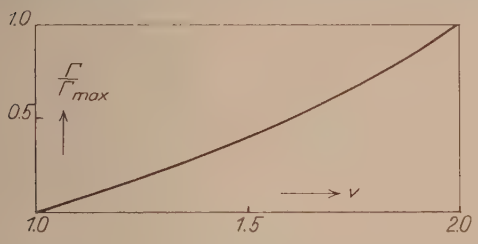


Fig. 4

teil der maximalen Doppelbrechung bei vollständiger Parallelorientierung wiedergegeben. Wie ersichtlich, führte die Auswertung zu einer schwach gekrümmten Kurve, während die experimentell gefundenen Eigendoppelbrechungswerte linearen Verlauf ergeben. Diese Umstimmigkeit besagt also, daß bei den hohen Dehnungen die tatsächlich bewirkte Orientierung hinter der theoretisch erwarteten ein wenig zurückbleibt. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit der wichtigen Feststellung von P. H. Hermans[22]), daß diese Fäden merklich über 100 Proz. hinaus gedehnt werden können, offenbar also bei 100 Proz. noch nicht die von der Theorie verlangte vollständige Orientierung erreicht ist. Die Doppelbrechungsmessung würde nämlich besagen, daß oberhalb 70 oder 80 Proz. Dehnung die Orientierung zu langsam erfolgt, also anscheinend neben dem rein netzartigen Funktionieren noch irgendwelche anderen Vorgänge überlagert sind. In einer bereits abgeschlossenen röntgenographischen Untersuchung der gleichen Vorgänge konnte dasselbe Resultat erzielt werden und wird auf diesen Punkt in der folgenden Mitteilung noch näher zurückzukommen sein.

* * *

Die vorliegende Untersuchung wurde dadurch ermöglicht, daß Herr Dr. P. H. Hermans uns freundlicherweise ausreichende Mengen der von ihm hergestellten Hydratzellulosefäden überlassen hatte. Wir sprechen ihm dafür nochmals unseren besten Dank aus. Herrn Professor Dr. H. Mark sind wir für seine Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet, ebenso der Akademie der Wissenschaft in Wien für die Bewilligung von Geldmitteln, die den Fortgang der Arbeit ermöglichten.

[22]) Siehe Fußnote 5.

Einige Untersuchungen über die Ausbreitung von Elektrolytlösungen auf Filterpapier, II.

Von K. Prosad und B. N. Ghosh.[1]) (Eingegangen am 21. Mai 1938.)
(Aus der Physikalischen Abteilung des Science College, Patna.)

1. Einleitung.

In einer früheren Veröffentlichung[2]) haben wir die Gesetze beschrieben, nach welchen sich Tropfen reiner organischer Flüssigkeiten auf horizontalem Filterpapier ausbreiten. Dabei war der störende Einfluß der Adsorption an die Fasern des Filterpapiers — das ja aus reiner Zellulose besteht — auf die Flüssigkeitsmoleküle und damit auf die Erscheinung der Ausbreitung wahrscheinlich nicht sehr groß. Diese Arbeit dagegen beschäftigt sich hauptsächlich mit starken Elektrolytlösungen, bei welchen die Adsorption bekanntermaßen eine bedeutsame Rolle spielt. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß in einer Lösung die Trennung von Gelöstem und Lösungsmittel durch die Adsorption des ersteren an Filterpapier möglich ist. Die Trennungslinie zwischen Lösung und Lösungsmittel wird allgemein durch einen Indikator sichtbar gemacht. Diese Art der Analyse ist unter der Bezeichnung Kapillaranalyse bekannt und hat ein großes Anwendungsgebiet in bezug auf chemische und biochemische Probleme. In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von Holmgren zu erwähnen, auf welche auch in der ersten Veröffentlichung verwiesen wurde. Er konnte die relative Stärke von Säuren aus den Radien des inneren farbigen und des äußeren wässerigen Ringes berechnen. Die Begrenzung des inneren Ringes ist in erstaunlichem Maße scharf abgesetzt. R. Krulla[3]) hat die Ursache dieser Erscheinung der eigentümlichen Natur der Adsorptionsisotherme zugeschrieben.

Nach ihm nimmt die Menge adsorbierter Säure um so stärker zu, je geringer die Konzen-

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).
[2]) K. Prosad und B. N. Ghosh, Kolloid-Z. **79**, 19 (1937).
[3]) R. Krulla, Z. physik. Chem. **66**, 307 (1909).

tration wird. Daher wird gerade am Rande des Säureringes eine beträchtliche Anzahl der Säuremoleküle adsorbiert, weil da die Konzentration durch die fortschreitende Verarmung infolge Adsorption stark abgenommen haben muß.

Neuerdings hat S. A. Mokruschin[4]) das Problem der Adsorption an der Ausbreitung von Lösungen schwacher organischer und starker anorganischer Säuren bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Das waagerecht angeordnete Filterpapier war mit einem Indikatorfarbstoff getränkt. Aus den Radien der Säure- und Wasser-Ringe berechnete er jeweils den Betrag an Säure, der von einem Quadratzentimeter Filterpapier adsorbiert worden war. Dabei gelangt er zu der Schlußfolgerung, daß diese Menge unabhängig von der Konzentration der Säurelösung ist, sich aber je nach der Art der Säure ändert. Daraus kann man entnehmen, daß die adsorbierte Menge unabhängig vom Dissoziationsgrad der fraglichen Säuren ist. Wir wiederholten diese Untersuchungen mit solchem Filterpapier, wie wir es zu unseren früheren Untersuchungen benützt hatten, und fanden, daß bei starken Lösungen keine Trennung in Säureringe und Wasserringe auftrat. Einige mit verdünnten Lösungen erhaltene Ergebnisse sollen in dieser Arbeit ebenfalls beschrieben werden. Um die Gesetze zu untersuchen, nach welchen sich ein einzelner Tropfen einer Elektrolytlösung auf Filterpapier ausbreitet, wandten wir ziemlich konzentrierte Lösungen an, bei denen es unwahrscheinlich war, daß eine Trennung von Säure- und Wasser-Ringen Komplikationen verursachen würde.

2. Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Um zunächst festzustellen, wieviel Mol Säure pro Quadratzentimeter Filterpapier adsorbiert werden, wurde dieses in eine Methylorangelösung getaucht und getrocknet. Danach wurde, wie in unserem früheren Versuch, ein einziger Flüssigkeitstropfen auf ein waagerechtes Stück Filterpapier fallen gelassen. Mit verdünnten Lösungen wurden zwei Ringe erhalten. Bei Verwendung von Salzsäure machten wir folgende interessante Beobachtung: Beim Arbeiten mit einer ziemlich konzentrierten Lösung fanden wir, daß, nachdem die Wasser- und Säurekreise ihre Maximalausdehnung erreicht hatten, ein diffuser Säurering von der Grenze des inneren Adsorptionskreises sich sehr langsam nach außen fortschreitend entwickelte. Dieser Vorgang dauerte noch nach dem Verdunsten des Wassers an, und muß infolgedessen einer sehr rasch fortschreitenden Diffusion zugeschrieben werden. Die Richtung der Ausbreitung wurde auch so kontrolliert, daß das Papier senkrecht gehalten wurde, wobei die Diffusion unter dem Einfluß der Schwere abwärts verlief. In diesem Zusammenhang möchten wir noch erwähnen, daß ein deutlich weißlichgelber Ring sich um den zentralen Säurekreis, aber innerhalb des Wasserringes entwickelte. Die Ausdehnung dieses Ringes wuchs mit steigender Verdünnung der Säure. Auch verursachte der Tropfen dort, wo er auftraf, ein tieferes Rot, als sonst auf dem Papier auftrat. Dies ist wahrscheinlich mit der längeren Einwirkungsdauer des Säuretropfens auf gerade diese Stelle des Filterpapiers zu erklären.

Um die Gesetze der Ausbreitung festzustellen, wurde dieselbe Arbeitsweise angewandt, wie sie in Teil I dieser Veröffentlichung beschrieben wurde, was die Bestimmung der Masse des Tropfens und die Ausbreitungsgeschwindigkeit betrifft. Die Lage der Knickungen auf der log v—d-Kurve wurde wie vorher festgestellt, indem zuerst die Abstand—Zeit-Kurve und aus dieser abgeleitet die Geschwindigkeit—Zeit-Kurve aufgestellt wurde. Die Luft der Versuchskammer wurde durch Einbringen einer geringen Menge Lösung in einer kleinen Schale gesättigt erhalten.

3. Theoretisches.

a) Bei der Untersuchung der Adsorption verwendete Beziehungen: Zur Bestimmung des Anstiegs der Konzentration „Z" im inneren Ring — in Mol pro Liter — benützten wir die folgende Gleichung:

$$Z = C\,\frac{R^2 - r^2}{r^2},$$

worin C die ursprüngliche Säurekonzentration in Mol/Liter bedeutet. r und R sind die Durchschnittswerte der Radien des Säure- bzw. Wasserkreises. Zur Ermittlung von „a", der Säuremenge — ausgedrückt in Mol/Liter —, die pro Quadratzentimeter Filterpapier adsorbiert wird, fand die Beziehung Verwendung:

$$a = \frac{C \cdot v}{R^2\,\pi} \cdot \frac{R^2 - r^2}{r^2},$$

worin v das Tropfenvolumen bezeichnet.

Die oben angeführten Beziehungen sind unter der einfachen Voraussetzung abgeleitet, daß alle Säuremoleküle, die sonst im äußeren Ring anwesend sein würden, im inneren Kreise adsorbiert sind.

b) Unsere Beobachtungen zeigten, daß bei manchen Elektrolytlösungen die „$\log v \to d$"-

[4]) S. A. Mokruschin, Kolloid-Z. 37, 144 (1925).

Kurve in ihrem ersten Teil in zwei oder drei voneinander abgesetzte geradlinige Teile, je nach der Natur des Elektrolyten, zerfällt. Für jeden dieser Kurventeile wandten wir die Beziehung an:

$$\lambda_1 = \frac{C_1}{\frac{b}{a}\pi D_c^2} \cdot \frac{M^{1/3} T^{1/3}}{\eta}.$$

Die Bedeutung der Ausdrücke und ihre Bezeichnung ist dieselbe wie in der früheren Veröffentlichung. Jeder Wert von λ in diesem Teil entspricht einem besonderen Wert von C_1. Zur Ermittlung des letzten linearen Teils der Kurve verwandten wir die Beziehung:

$$\lambda_2 = \left(\frac{C_2}{v_c}\right)\left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}.$$

Für die rechnerische Ableitung des Luftraumes,

Tabelle I.

Säurelösung und Tropfenvolumen	Konzentrat. in Mol/Liter	Durchmesser d. Ringe in cm (Durchschnittswerte)		Z = Anstieg d. Konz. im inn. Ring in Mol pro Liter · 10^3	a = von 1 qcm des Filterpapiers adsorb. Säuremenge in Mol · 10^5
		Äußerer Ring	Innerer Ring		
H_2SO_4 25,8 · 10^{-3} ccm	1,130	2,10	2,10	0	0
	1,130/20	2,05	1,95	2,38	1,93
	1,130/50	2,00	1,82	2,35	1,93
	1,130/100	2,05	1,55	2,12	1,65
	1,130/400	2,00	1,30	2,57	2,11
	1,130/600	2,03	1,20	2,10	1,68
	1,130/1000	2,05	1,00	1,81	1,41
	1,130/2000				
HCl 41,4 · 10^{-3} ccm	0,585	2,68	2,68	0	0
	0,585/2	2,65	2,59	13,9	10,39
	0,585/5	2,62	2,49	12,5	9,64
	0,585/20	2,73	2,34	10,6	7,59
	0,585/50	2,71	2,00	9,78	7,02
	0,585/100	2,70	1,70	8,90	6,44
	0,585/200	2,70	1,28	8,07	5,84
H_3PO_4 41,0 · 10^{-3} ccm	20/49	2,73	2,73	0	0
	5/49	2,71	2,71	0	0
	1/49	2,60	2,17	8,89	6,86
	1/98	2,60	1,97	7,57	5,84
	1/196	2,65	1,70	5,83	4,33
	1/490	2,61	1,42	4,85	3,72
	1/980	2,50	1,21	3,34	2,79
	1/1960	2,60	1,00	2,13	1,64

der im Übergangspunkt nicht von Flüssigkeit eingenommen wird, also dort, wo der zusammengesetzte erste Teil der Kurve in den einfachen zweiten Teil übergeht und die obenaufliegende Flüssigkeitsschicht bereits verschwunden ist, wurde die folgende Beziehung gebraucht:

$$\frac{v_a}{\pi \frac{b}{a} D_c^2 t} = 1 - \frac{M + \varrho \cdot v_f}{\pi \varrho \frac{b}{a} D_c^2 t}.$$

Tabelle II.

Um zu vermeiden, daß die Tabelle zu lang wird, sind nur die durchschnittlichen Werte der Konstanten bei einer gegebenen Konzentration der Lösung, aber verschiedenen Tropfengrößen wiedergegeben worden.

Name der Säure oder des Elektrolyten	Konzentration	$c_1 \cdot 10^2$	$c_1' \cdot 10^2$	$c_1'' \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^3$	$v_c \cdot 10^3$	$v_c' \cdot 10^3$	$v_c'' \cdot 10^3$	$\frac{v_a}{\pi \frac{b}{a} (d_c'')^2 t}$
H_3PO_4 bei 31,1° C	$\frac{n}{2}$	2,532	4,342	10,511	2,520	30,2	18,9	10,5	0,221
	$\frac{n}{4}$	2,192	4,593	8,118	2,238	28,5	18,5	10,6	0,192
	$\frac{n}{8}$	2,406	4,058	6,564	2,426	29,5	19,9	11,3	0,154
	$\frac{n}{16}$	2,831	—	6,402	2,753	30,0	—	11,2	0,184
H_2SO_4 bei 26,1° C	$\frac{40\,n}{49}$	3,176	5,112	10,131	1,936	26,7	19,2	8,3	0,093
	$\frac{20\,n}{49}$	2,603	4,956	10,088	2,244	31,7	18,3	9,2	0,108
	$\frac{10\,n}{49}$	2,834	5,428	11,039	1,741	28,8	18,4	10,2	0,151
	$\frac{5\,n}{49}$	2,848	4,945	8,338	1,539	30,9	18,9	9,2	0,215
	$\frac{n}{49}$	3,515	5,475	11,600	2,239	30,7	18,8	8,9	0,133
Na_2SO_4 bei 33° C	$\frac{n}{2}$	—	4,054	9,519	2,196	—	24,2	11,6	0,103
	$\frac{n}{8}$	2,232	3,613	8,841	3,576	30,0	24,8	11,5	0,114
HCl bei 29,9° C	$\frac{n}{2}$	—	—	6,436	2,182	—	—	10,7	0,155
	$\frac{n}{4}$	—	—	6,629	2,408	—	—	11,1	0,133
	$\frac{n}{8}$	—	—	5,222	2,135	—	—	11,3	0,106
	$\frac{n}{16}$	—	—	5,732	2,874	—	—	11,3	0,103
NaCl bei 24,2° C	$\frac{4\,n}{58}$			7,486	2,372			10,4	+0,048
	$\frac{2\,n}{58}$			6,262	1,874			10,7	—0,012
	$\frac{n}{58}$			5,440	2,240			11,4	—0,047
	$\frac{n}{116}$			6,085	1,398			11,0	—0,039
	$\frac{n}{232}$			7,148	1,500			10,2	—0,060
	$\frac{n}{464}$			7,356	1,570			10,6	—0,091
Wasser bei 31° C				8,259	1,495			5,6	0,057

4. Ergebnisse.

In Tabelle I sind die Werte von Z — der Zunahme der Säurekonzentration im inneren Ring — in Gramm-Mol/Liter, und die von a, der von einem Quadratzentimeter Filterpapier adsorbierten Säuremenge, in Gramm-Mol/Quadratzentimeter wiedergegeben.

In Tabelle II bringen wir die Versuchsergebnisse in Zusammenhang mit den Ausbreitungsgesetzmäßigkeiten der verschiedenen Säurelösungen, wobei die Massen in jedem Falle von 200 bis 250 Proz. variierten. Die Konstanten c_1, c_1' und c_1'' beziehen sich auf die Durchschnittswerte im ersten Teil der Kurve, entsprechend λ_1, λ_1' und λ_1''.

5. Diskussion der Resultate.

a) Die Adsorption von Lösungen starker Elektrolyte an Filterpapier. S. A. Mokruschin[5]) hat gezeigt, daß die Größe „a", d. i. die Säuremenge, die von einem Quadratzentimeter Filterpapier adsorbiert wird, von der Konzentration der Säure unabhängig ist. Das würde zutreffen, wenn sich bei allen von ihm angewandten Konzentrationen eine vollkommen monomolekulare Schicht von Säuremolekülen an der freien Filteroberfläche bildete. Wenn die Lösung sehr verdünnt ist, wird die adsorbierte Menge kleiner sein, als einer vollkommen ausgebildeten monomolekularen Schicht entsprechen würde. Das ist der Fall in den Anfangsteilen der gewöhnlichen Adsorptions-Isothermen. Aus den Ergebnissen, die mit den drei Säuren: H_3PO_4, H_2SO_4 und HCl erhalten wurden, ließ sich feststellen, daß die Größe „a" konstant ist für wässerige Schwefelsäurelösung von den Konzentrationen, wie wir sie verwandten. Das zeigt eindeutig, daß eine vollkommene monomolekulare Sättigung der Oberflächenschicht des Filterpapiers vorliegt, und zwar mit einer Säure von sehr geringer Konzentration: $6 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter.

Bei HCl und H_3PO_4 dagegen stellt sich heraus, daß der Wert von a mit der Konzentration wächst, wie das in den Anfangsstadien der Gasadsorption oder der Adsorption an Flüssigkeiten zu beobachten ist. Um nun klarzustellen, ob die Veränderung von a mit der Konzentration vom Typ der Adsorptionsisotherme ist, zeichneten wir den $\log a$ gegen $\log c$ auf und fanden, daß die wenigen Punkte, die niederen Konzentrationen entsprachen, recht gut in einer Geraden liegen, und daß dann, bei höheren Konzentrationen, eine deutliche Abweichung auftritt. Das deutet darauf hin, daß die Adsorption von Lösungen starker Elektrolyte an die Zellulose des Filterpapiers ein verwickelter Vorgang ist. In der Tat haben zahlreiche neue Arbeiten gezeigt, daß selbst der einfache Fall der Adsorption von Gasen einen außerordentlich verwickelten Vorgang darstellt. In diesem Zusammenhange möge Folgendes aus einer früheren Veröffentlichung Irving Langmuir's[6]) zitiert werden: „Die Erscheinungen der Adsorption erstrecken sich nahezu über die gesamte Chemie und Physik der Oberflächenreaktionen. Die Vielfältigkeit und Verschiedenheit der Prozesse, die mit Adsorption zusammenhängen, ist darum ebenso groß wie bei den physikalischen und chemischen Zustandsänderungen in homogenen Medien. Selbst wenn große Sorgfalt darauf verwandt wird, die experimentellen Bedingungen zu vereinfachen, ist doch zu erwarten, daß sich die Adsorptionserscheinungen bei ihrer Untersuchung als äußerst verwickelt herausstellen."

Die Säuremengen, die pro Gramm Filterpapier adsorbiert werden, sind 4,29 Millimol bei Verwendung von H_3PO_4, 1,89 Millimol bei H_2SO_4 und 7,99 Millimol bei Salzsäure.

Wenn die Konzentration der Lösung groß ist, tritt eine Trennung der Ringe auf und somit wird der aus der Gleichung berechnete Wert für a gleich Null. Wenn diese Methode zur Bestimmung der adsorbierten Menge brauchbar sein sollte, würde das heißen, daß die Werte für die Adsorption zu einem Maximum ansteigen und dann wieder abfallen. Dies wurde tatsächlich von Evans[7]) bei einigen Filterpapieren beobachtet.

b) Gesetzmäßigkeiten der Ausbreitung. Die Kurven eins bis fünf zeigen, daß in allen Fällen — ausgenommen bei HCl und NaCl — der erste Teil der $\log v \rightarrow d$-Kurve in zwei oder mehr Abschnitte, je nach der Natur der Säure, zerfällt. Dafür kann man zwei Gründe verantwortlich machen:

1. Sobald der Flüssigkeitstropfen das Filterpapier berührt, beginnt er sich auszubreiten und gleichzeitig setzt die Adsorption ein. Nun ist bekannt, daß der Adsorptionsvorgang nicht momentan verläuft, sondern daß er sich über einen ziemlich langen Zeitraum erstreckt, der zwei oder noch mehr Sekunden betragen kann. F. Bergter[8]) hat gezeigt, daß der Anfangsteil der Adsorptionsgeschwindigkeit—Zeit-Kurve im Falle der Adsorption von Gasen an Holzkohlen als eine Kom-

[5]) Loc. cit.

[6]) I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1368 (1918).

[7]) P. N. Evans, J. physic. Chem. **10**, 290 (1906).

[8]) F. Bergter, Ann. Physik **37**, 472 (1912).

bination zweier Exponentialgrößen angesehen werden muß. Diese exponentielle Natur der Adsorptions—Geschwindigkeits-Kurve könnte die Ursache für das weitere Aufspalten des ersten Teils unserer Kurven sein.

2. Wir wissen, daß alle von uns untersuchten Elektrolyte mehrere Hydrate bilden. Im Falle der Salzsäure und des Natriumchlorids sind diese — wenn sie überhaupt existieren — sicherlich sehr instabil, aber es ist bekannt, daß die Hydrate der anderen stabil sind. Während der Ausbreitung verdünnt sich ja die Lösung, je weiter sie vorrückt, und es könnte sein, daß bei den Abständen, die den Knicken im ersten Teil der Kurve entsprechen, die Hydrate auszukristallisieren beginnen.

In unserer letzten Veröffentlichung zeigten wir, daß beim Übergangspunkt die auf dem Papier liegende Flüssigkeitsschicht verschwunden ist. In diesem Punkte stellt der Luftraum des Papiers, der frei von Flüssigkeit ist, eine positive Größe dar. Das beweist, daß die feinen kapillaren Poren auf keinen Fall von Flüssigkeit erfüllt sind. Das trifft auch für die meisten Elektrolytlösungen zu, aber speziell im Fall der Natriumchloridlösung gibt die Berechnung dieses Luftraumes im Filterpapier einen negativen Wert. Das bedeutet, daß infolge der Adsorption von NaCl-Molekülen die Fasern gequollen und die Zwischenräume nunmehr ausgefüllt sind, aber nicht mit Flüssigkeit, sondern in einem hohen Grade durch die Fasern selbst. Ein sehr interessanter Zug in unserer Untersuchung ist, daß die letzte kritische Geschwindigkeit bei allen Elektrolytlösungen ziemlich konstant ist und mit 10^{-2} cm/sec nahezu dem doppelten Werte vom Wasser entspricht.

c) Die Anwendbarkeit statischer Oberflächenspannungswerte bei den Berechnungen. In den von uns formulierten Gleichungen haben wir statische Werte der Oberflächenspannung eingesetzt, die auf die gewöhnliche Weise aus der Steighöhe in Kapillaren ermittelt wurden. Hier sei aber daran erinnert, daß die Flüssigkeit während der Ausbreitung sich in einem Zustand des Fließens befindet. Nun besteht aber ein Gegensatz zwischen statischer und dynamischer Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung, und zwar ergeben beide voneinander abweichende Werte. Von einigen Physikern wird angenommen, daß der dynamische Wert höher als der statische ist. Alles, was wir hierzu sagen können, ist, daß die Angelegenheit strittig ist. Unsere eigene Bestimmung[9]) des dynamischen Wertes der Oberflächenspannung von Wasser nach der Röhrenmethode ergibt fast den gleichen Wert wie die statischen Methoden. In dieser Hinsicht unterstützt die letzte Arbeit von Satterly und Strachan[10]) unsere Feststellungen. Buchwald und König[11]) jedoch behaupten, daß bei allen assoziierten Flüssigkeiten der dynamische Wert fünf bis sechszehn Prozent höher als der statische sei. Sie führten ihre Versuche nach der Anordnung von Savart mit der Wasserglocke durch und kamen so zu ihren Folgerungen. Dieser Widerspruch kann erst dann beseitigt werden, wenn über diesen Punkt genauere Arbeiten vorliegen; denn alle bisherigen dynamischen Methoden sind, was Genauigkeit angeht, nicht mit der statischen Methode zu vergleichen.

d) Einige neuere Anschauungen über kapillares Aufsteigen. Verschiedene neue Arbeiten über den kapillaren Aufstieg von Flüssigkeiten in Filterpapier haben manche interessanten Tatsachen ans Licht gebracht. So arbeitete Mlle. Paulette Berthier[12]) mit wässerigen Lösungen von Kampfer oder Isoamylalkohol, deren Dichte und Viskosität gleich waren, während sich die Oberflächenspannungen stark voneinander unterschieden. Sie zeigte nun, daß die vertikale Steighöhe wie auch die Geschwindigkeit des Aufsteigens in Filterpapier von der Oberflächenspannung unabhängig sind. Mit anderen Worten: sie kam zu der Schlußfolgerung, daß die Oberflächenspannung bei dem sog. kapillaren Aufsteigen gar keine Rolle spielt. Sie sättigte den Raum mit Wasserdampf und stellte fest, daß gegenüber einem nicht dampfgesättigten Raum ein deutlicher Unterschied in der Steighöhe auftritt, wie auch Decharmen 1874 beobachtete. Es ist tatsächlich schwer zu glauben, daß die Oberflächenspannung auf diese Erscheinungen keinen Einfluß haben soll. Ein analoges Problem ist die Bewegung des Wassers im Kapillarsystem der Erdoberfläche. Die Boden-Physiker[13]) dagegen glauben nun wieder im allgemeinen, daß die Oberflächenspannung eine bedeutsame Rolle bei der Bewegung von Flüssigkeiten durch Böden spielt, wenn auch eine Meinungsverschiedenheit über die Natur der Hohlräume und Kanäle im Gefüge des Bodens besteht. Die deutlichen Unterschiede, die eine Veränderung der Sättigungsbedingungen zur Folge hat, wurden

[9]) K. Prosad und B. N. Ghosh, Ind. J. Phys. **10**, 31 (1936).

[10]) Satterly und Strachan, Trans. Roy. Soc. Can. **29**, 155 (1935).

[11]) Buchwald und König, Ann. Phys. Lpz. **23**, 557 (1935).

[12]) Paulette Berthier, C. R. Acad. Sci. **200**, 1105 (1935).

[13]) Bernard A. Keen, The physical properties of the soil, S. 89.

von uns beim Beginn unserer Untersuchung über die Ausbreitung von Flüssigkeiten beobachtet. Wir konnten feststellen, daß im nicht gesättigten Raum die Bedingungen für die Ausbildung der scharfen Knickungen in der log $v \rightarrow d$-Kurve ungünstig waren.

Eine erschöpfende Versuchsreihe über kapillares Aufsteigen in einzelnen und doppelten Fasern mit verschiedenem gegenseitigen Abstand ist von K. Schultze[14]) aufgestellt worden. Wir sind dem Autor zu Dank verpflichtet für die freundliche Überlassung eines Sonderdruckes seiner interessanten Arbeit, die uns entgangen war, da die Zeitschrift für uns nicht zu erreichen war. Er hat selbst geschrieben, er könne seine Daten nicht durch eine passende Gleichung erklären, und hat in diesem Zusammenhang nachdrücklich auf die großen theoretischen Schwierigkeiten hingewiesen, auf welche man stößt beim Versuche, den kapillaren Aufstieg in Filterpapier mit seinem verwickelten System kapillarer Kanäle und Hohlräume zu deuten.

Zum Schluß ist es noch von Interesse, die relative Größe der Durchschnittswerte von c_1, c_1' und c_1'', wie auch von v_c, v_c' und v_c'' an dieser Stelle wiederzugeben.

Die Durchschnittswerte von c_1, c_1' und c_1'' aus sämtlichen Untersuchungen aller Elektrolyte sind, bei Tropfen verschiedener Größe:

$$\begin{aligned} & 2{,}572 : 4{,}417 : 9{,}103 \\ = \; & 1 \quad : 1{,}71 \; : 3{,}54 \\ \text{Das entspricht etwa} \; & 1 \quad : 2 \quad : 3. \end{aligned}$$

Mit anderen Worten: Die Konstante c_1 wächst in aufeinanderfolgenden Absätzen in dem oben gezeigten einfachen Verhältnis. In ähnlicher Weise ergab sich $v_c : v_c' : v_c''$ wie

$$\begin{aligned} & 29{,}70 : 19{,}99 : 10{,}54 \\ = \; & 2{,}81 : 1{,}89 : 1 \\ \text{oder angenähert} \; & 3 \quad : 2 \quad : 1. \end{aligned}$$

Das heißt: die kritische Geschwindigkeit v_c nimmt in den aufeinanderfolgenden Abschnitten in dem obigen einfachen Verhältnis ab.

Diese einfachen ganzzahligen Verhältnisse stehen wahrscheinlich in Beziehung zur entsprechenden Dicke der gebildeten adsorbierten Schichten oder zum Auftreten von Hydraten, worauf schon weiter oben hingewiesen wurde. Es ist jedoch schwer, zur Zeit mehr als das Vorliegende auszusagen, da die untersuchten Erscheinungen außerordentlich verwickelt sind.

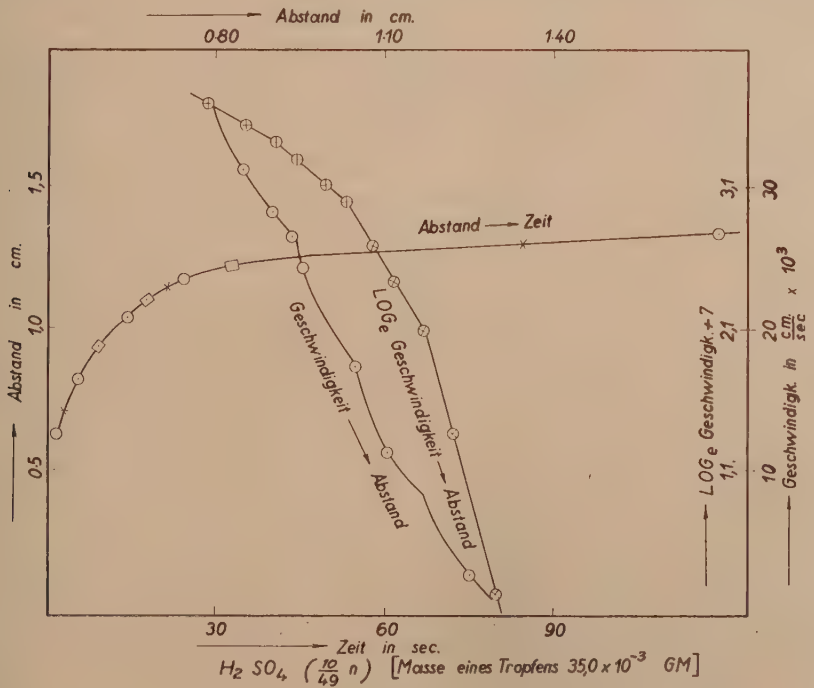


Fig. 1

[14]) Karl Schultze, Arch. f. Hyg. u. Bakteriol. **108**, 198 (1932).

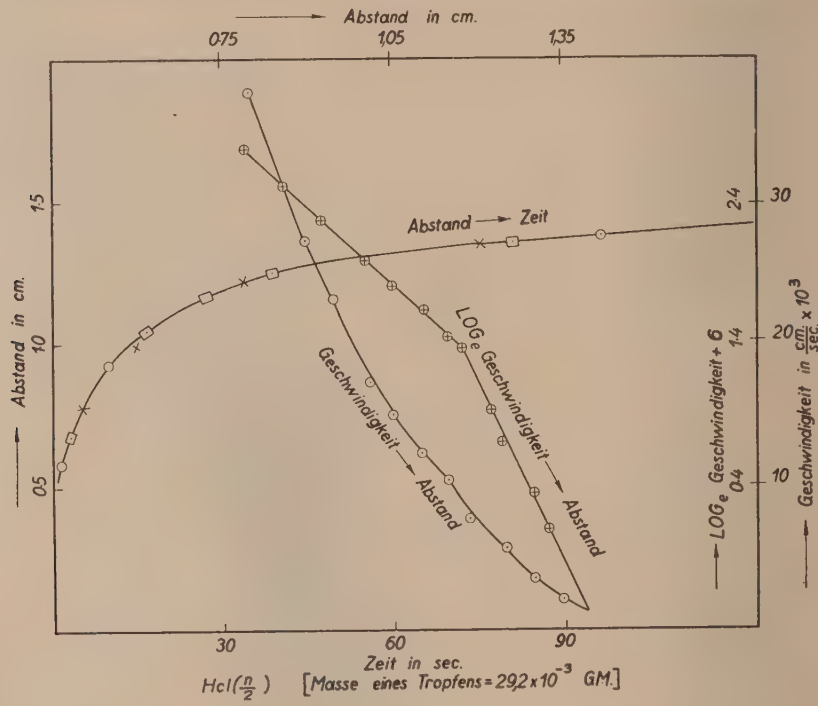

Abstand in cm.
0.75
1.05
1.35
Abstand → Zeit
Geschwindigkeit → Abstand
LOG e Geschwindigkeit → Abstand
Abstand in cm.
LOG e Geschwindigkeit + 6
Geschwindigkeit in cm/sec. x 10^3
Zeit in sec.
30
60
90
HCl (n/2) [Masse eines Tropfens = 29,2 x 10^-3 GM.]

Fig. 2

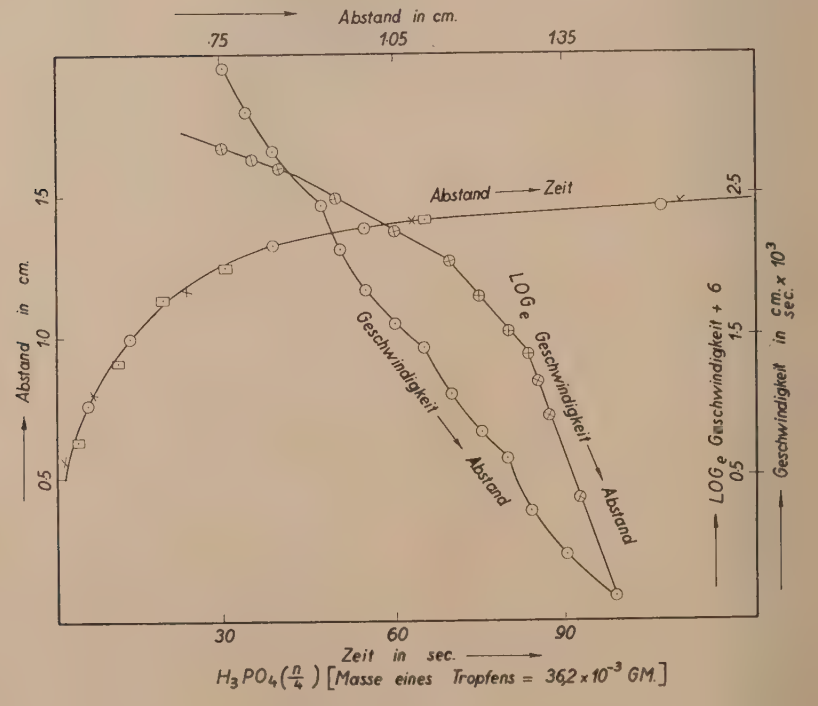

Abstand in cm.
.75
1.05
1.35
Abstand → Zeit
Geschwindigkeit → Abstand
LOG e Geschwindigkeit → Abstand
Abstand in cm.
LOG e Geschwindigkeit + 6
Geschwindigkeit in cm/sec. x 10^3
Zeit in sec.
30
60
90
H3PO4 (n/4) [Masse eines Tropfens = 36,2 x 10^-3 GM.]

Fig. 3

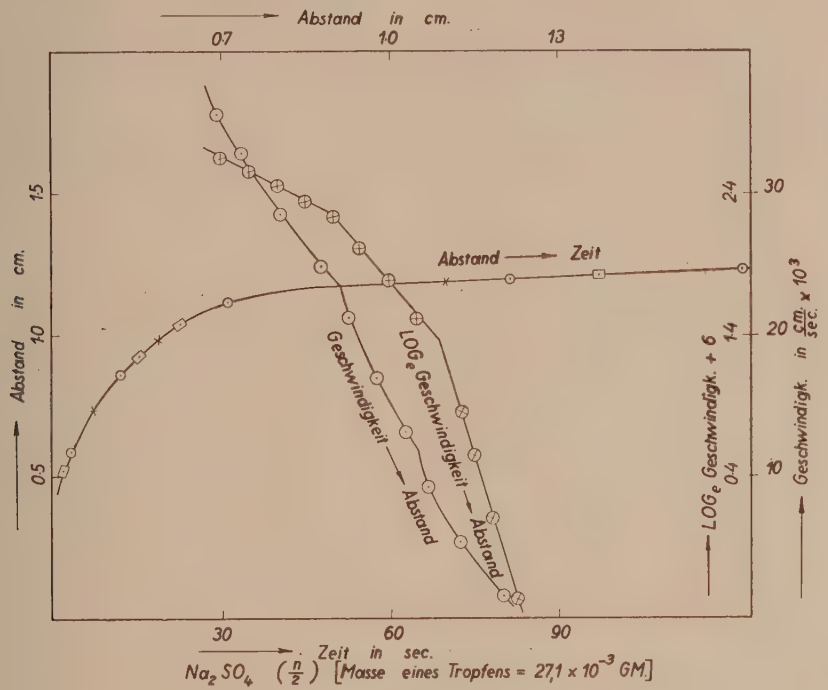


Fig. 4

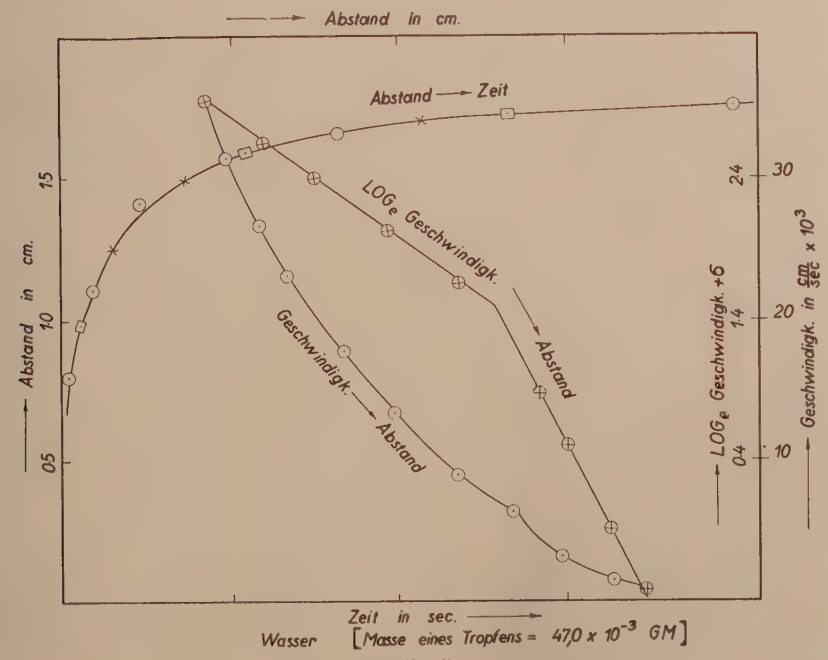


Fig. 5

Wir möchten nicht verfehlen, an dieser Stelle unserem Kollegen L. M. Chatterjee für die bei dieser Veröffentlichung geleistete Mitarbeit zu danken.

Potentiometrische Titrationen von Natriumsalzen der Fettsäuren.

Von P. Ekwall. (Eingegangen am 24. Juni 1938.)

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Akademie Åbo, Finnland.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit „Über die Existenz und die Natur der sauren Seifen"[1]) hat Verfasser über potentiometrische Titrationen von Natriumsalzen einiger hochmolekularer Fettsäuren kurz berichtet; dieselben wurden mit Chlorwasserstoffsäure und unter Verwendung einer Glaselektrode ausgeführt. Das experimentelle Material dieser Untersuchung wird bald in anderem Zusammenhang veröffentlicht. In der Zwischenzeit ist aber in den „Kolloid-Beih." eine experimentelle Untersuchung über dasselbe Thema von A. Lottermoser und K. A. Ghose erschienen[2]). Diese Autoren haben mit der Antimonelektrode gearbeitet. Die experimentellen Resultate der beiden Untersuchungen stimmen miteinander in den Hauptzügen überein und ergänzen einander in wertvoller Weise.

Wie Lottermoser und Ghose berichten, war der Ausgangspunkt ihrer Untersuchung eine ältere Arbeit vom Verfasser über konduktometrische Titration von Seifenlösungen[3]). In dieser wurde der eigentümliche Verlauf der diesbezüglichen Titrationskurven zum erstenmal beschrieben und die konduktometrische Titration zur Erforschung des Vorkommens und der Zusammensetzung schwerlöslicher saurer Salze herangezogen. Auch auf ein paar andere Arbeiten vom Verfasser weisen Lottermoser und Ghose hin[4]). Sie wollten nun diese Untersuchungen fortsetzen und durch Anwendung neuer Methoden das Problem der sauren Seifen fördern. Leider sind ihnen hierbei einige experimentelle Unrichtigkeiten sowie einige Fehlschlüsse unterlaufen, die wenig geeignet sind, die Erforschung der Seifenlösungen zu fördern. Es mag deshalb dem Verfasser erlaubt sein, zur Richtigstellung der Tatsachen auf einige Punkte hinzuweisen.

p_H-Messungen in Seifenlösungen mit der Wasserstoffelektrode.

Lottermoser und Ghose versuchten die Wasserstoffionenkonzentration von Seifenlösungen mit der Wasserstoffelektrode zu messen, sie sind aber zu dem entmutigenden Ergebnis gekommen, daß keine befriedigenden Werte erzielt werden können. Bei Messungen mit strömendem Wasserstoff bewirkt das Schäumen eine Veränderung der Zusammensetzung der Seifenlösungen und beim Arbeiten mit stehender Wasserstoffblase haben sie überhaupt keine definierte Potentiale finden können.

Es ist ja wohlbekannt, daß das Schäumen der Seifenlösungen p_H-Messungen in der gewöhnlichen Weise erschwert oder sogar unmöglich machen kann. Angaben hierüber finden sich z. B. in einer von Lottermoser und Ghose erwähnten Arbeit vom Verfasser[5]). In derselben beschreibt Verfasser aber auch, wie es trotzdem, und zwar durch Arbeiten mit der gewöhnlichen Binnenelektrode, aber mit stehender Wasserstoffatmosphäre gelingt, konstante und reproduzierbare Potentiale zu erzielen, obwohl es bisweilen recht lange dauert, bevor der endgültige Wert erreicht wird. Mit dieser Methode ist eine große Reihe p_H-Messungen in Lösungen von Natriumsalzen verschiedener Fettsäuren ausgeführt worden[5]) [6]).

p_H-Messungen mit der Chinhydronelektrode.

Auch die Chinhydronelektrode wird von Lottermoser und Ghose zu p_H-Messungen in den Seifenlösungen für unverwendbar gehalten. Um dies zu zeigen, wird ein Versuch mit einer 0,000326-m Natriumstearatlösung mitgeteilt. Eine Stearatlösung dieser Konzentration hat aber den p_H-Wert 10,1, weshalb nicht zu erwarten ist, daß die Chinhydronelektrode in diesem Falle brauchbare Werte geben wird. Bekanntlich ist ja diese Elektrode nur bis zu etwa p_H 8,5 verwendbar.

In Seifenlösungen mit niedrigeren p_H-Werten gibt die Chinhydronelektrode aber befriedigende Resultate. Ich führe hier einige alte Messungen an, um dies zu zeigen[7]) (Tabelle I).

Beide Methoden führten zu denselben p_H-Werten, woraus zu ersehen war, daß sie beide für p_H-Messungen in Seifenlösungen verwendbar sind. Sie ergänzen einander in wertvoller Weise; bei den größten Verdünnungen ist den Messungen mit der Chinhydronelektrode größeres Vertrauen zu schenken, wogegen die mit ihr erzielten Werte desto unsicherer werden, je mehr p_H über 8 steigt.

[1]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 77 (1937).
[2]) A. Lottermoser und A. K. Ghose, Kolloid-Beih. **45**, 253 (1937).
[3]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **45**, 291 (1928).
[4]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physik. IV, **6** (1927); Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 195 (1932).
[5]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, **6**, 121 (1927).
[6]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, **2**, 1 (1928).
[7]) P. Ekwall: Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, **6**, 160 (1927).

Tabelle I. p_H-Messungen an Natriumlauratlösungen mit der Chinhydron- und der Wasserstoffelektrode.

Konzentration — m —	p_H Chinhydron-El.	p_H Wasserstoff-El.
0,00200	7,32	7,26
0,00403	7,63	7,62
0,00599	7,79	7,81
0,00801	8,07	8,04
0,01305	8,43	8,34
0,01607	8,54	8,59
0,02003		8,88

Eine eingehendere Prüfung dieser beiden Methoden sowie ein Vergleich derselben mit den Meßresultaten, welche mit der Glaselektrode und der Antimonelektrode erreicht werden, wäre sehr wünschenswert.

Potentiometrische Titration von Seifenlösungen mit der Chinhydronelektrode.

Um zu zeigen, daß auch nicht potentiometrische Titrationen von Seifenlösungen mit der Chinhydronelektrode ausgeführt werden können, führen Lottermoser und Ghose einen mißlungenen Versuch mit einer 0,045-m Natriumlauratlösung an. Die Ursache des Mißlingens ist auch in diesem Falle der allzu hohe p_H-Wert der Seifenlösung. Eine 0,045-n Natriumlauratlösung hat nämlich etwa $p_H = 9{,}8$.

Verdünntere Lauratlösungen können aber, sobald ihre p_H-Werte unter etwa 8,5 liegen, mit der Chinhydronelektrode gut titriert werden. Um dies zu zeigen, werden die Resultate einiger orientierender Versuche wiedergegeben (Fig. 1).

Es wurden 0,0028-, 0,0065-, 0,010- und 0,015-m Natriumlauratlösungen bei Zimmertemperatur titriert. Die letzte Konzentration hat schon den p_H-Wert 8,5; in einer 0,023-m Lösung ($p_H = 9{,}0$) wurden konstante Anfangspotentiale nicht erhalten, weshalb dieselbe nicht mehr mit der Chinhydronelektrode titriert werden konnte. Die Titrationskurven zeigen denselben Verlauf wie die später mit der Glaselektrode ermittelten. Die Titration der beiden konzentriertesten Lösungen verläuft in zwei Stufen, welche von einem Gebiet beinahe konstanter p_H-Werte getrennt sind. Eine ganz schwache Andeutung einer Unstetigkeit findet sich noch in der Titrationskurve der 0,008-m Lauratlösung. Die Kurven der 0,0065- und 0,0028-m Lösungen verlaufen ganz regelmäßig, und zwar in der Weise, wie für die Verdrängungstitration des Alkalisalzes einer einbasischen schwerlöslichen Säure zu erwarten ist.

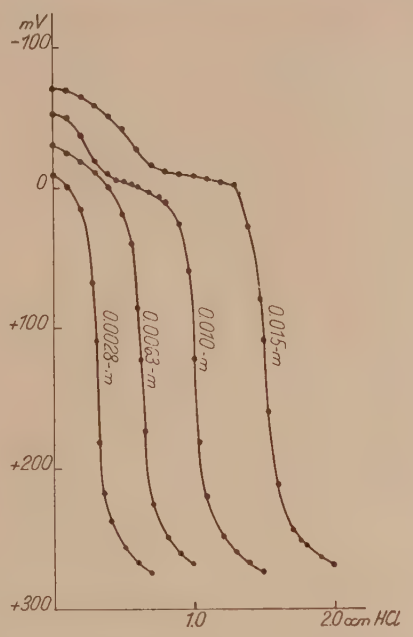


Fig. 1. Potentiometrische Titration von Natriumlauratlösungen mit der Chinhydronelektrode. 15 ccm. Zimmertemperatur.

Potentiometrische Titration von Seifenlösungen mit der Glaselektrode und mit der Antimonelektrode.

Auch gegen die Anwendbarkeit der Glaselektrode zur potentiometrischen Titration von Seifenlösungen äußern Lottermoser und Ghose Bedenken. Wie Verfassers schon erwähnte Untersuchung gezeigt hat, gelingt es aber leicht, solche Titrationen durchzuführen. Die abgeschiedenen festen Reaktionsprodukte stören die Titration nicht, wenn man nur für effektive Rührung sorgt; die Potentiale stellen sich aber wegen einer gewissen Langsamkeit des Reaktionsverlaufes in der heterogenen Titrationslösung nicht immer augenblicklich ein. Zu den Titrationen wurde ein besonders hierzu konstruiertes Gefäß und eine kugelförmige Glaselektrode verwendet. Die Potentialmessungen wurden mit einem Röhrenpotentiometer ausgeführt. In Fig. 2 (Kurve I) führen wir die Titrationskurve einer 0,05-m Natriumlauratlösung an. Auf der Ordinate sind die EMK.-Werte der verwendeten Kette: gesättigte Kalomelelektrode—Glaselektrode und auf der Ordinate die zugesetzte Menge 0,0938-m Chlorwasserstoffsäure eingezeichnet.

Um einen direkten Vergleich zwischen den Titrationen mit der Glaselektrode und der Anti-

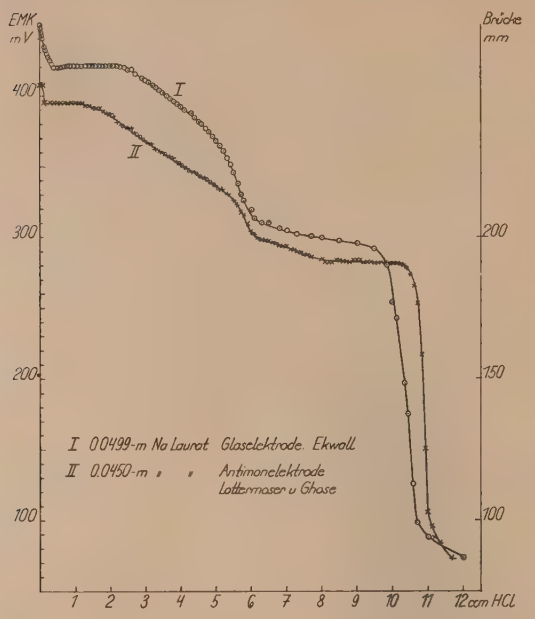


Fig. 2. Potentiometrische Titration von Natriumlaurat. I: 20 ccm; II: 25 ccm.

monelektrode zu ermöglichen, ist in Fig. 2 auch die von Lottermoser und Ghose für eine 0,0450-m Natriumlauratlösung aufgenommene Titrationskurve eingezeichnet (Kurve II). Die Kurve ist mit Hilfe der in Tabelle VIII ihrer Abhandlung angeführten experimentellen Daten gezeichnet. Auf der Ordinate sind statt EMK-Werte die dort angegebenen Brückenstellungen eingesetzt. Ein Millimeter in der Brückenstellung entspricht etwa 2 Millivolt in der EMK. Die Abszissenwerte bedeuten in diesem Falle ccm 0,1 n HCl.

Die beiden Titrationskurven ähneln einander sehr. Es gibt in ihnen zwei Kurvenabschnitte mit konstanter oder nur langsam abnehmender EMK. (d. h. mit konstantem p_H). In Kurve I liegen diese Abschnitte zwischen 0,4 und 2,4 bzw. 6,1 und 9,8 ccm Salzsäure. Sie werden von einem Bereich getrennt, wo die Titrationskurve steil abfällt und einen Wendepunkt hat (bei 5,6 bis 5,9 ccm HCl in Kurve I). Außerdem tritt der Wendepunkt am Titrationsende deutlich hervor In die Augen fällt auch der steil abfallende Anfang der Titrationskurve.

Lottermoser beschreibt die Titrationskurve folgendermaßen (Kurve II): „Man sieht, daß neben dem Äquivalenzpunkt noch zwei weitere Knickpunkte zu beobachten sind. Der erste beginnt, wenn etwa 0,3 ccm $^1/_{10}$ n Salzsäure zugeführt worden sind, und die Kurve verläuft nun fast waagerecht, bis 1,2 ccm zugesetzt sind. Der zweite Knickpunkt tritt ein, wenn etwa 5,5 ccm Säure zugeführt worden sind und die Kurve wird wieder fast horizontal nach 6 ccm Säurezusatz. Schließlich tritt der dritte Knickpunkt ein bei etwa 10,5 ccm Salzsäure. Der berechnete Endpunkt ist 11,25 ccm. Alle drei Knickpunkte sind scharf ausgeprägt, jedoch ist es schwer, zahlenmäßig genau die Wendepunkte anzugeben, was besonders für den zweiten Knick gilt. Man kann aber sagen, daß er in der Nähe der Hälfte der äquivalenten Salzsäuremenge (5,62 ccm) liegt. Der erste Knick liegt sehr nahe am Titrationsbeginn und der letzte sehr nahe am Titrationsende."

Lottermoser und Ghose haben zwar das Natriumlaurat bei verschiedenen Konzentrationen titriert, es scheint ihnen aber entgangen zu sein, daß sowohl die horizontalen Gebiete wie die Wendepunkte der Titrationskurven immer bei ganz bestimmten p_H-Werten wiederzufinden sind. Sie sind deshalb zu der unrichtigen Auffassung gekommen, daß bei der Titration von verdünnteren Lösungen (z. B. einer 0,02-m) der „zweite Knickpunkt" verwischt wäre, während der „erste" noch sehr deutlich zum Vorschein käme. Das Gegenteil ist aber der Fall: Beim Verdünnen verschwindet der „erste Knickpunkt" bald ganz und gar aus den Titrationskurven, der zweite tritt aber noch bis in etwa 0,007—0,008-m Lösungen auf. Erst in einer 0,0065-m Lauratlösung kommt dieser Knickpunkt auch nicht mehr vor. Aus Fig. 3, wo die Titrationskurven verschiedener Konzentrationen nebeneinander gezeichnet sind, gehen diese Umstände sehr deutlich hervor.

Die Titrationskurven der verdünntesten Lauratlösungen bis zu 0,0065-m hinauf haben einen einfachen S-förmigen Verlauf. Sie entsprechen dem letzten Abschnitt der Kurve I in Fig. 2, d. h. dem Abschnitt zwischen etwa 9 ccm HCl und dem Titrationsende. In etwas konzentrierteren Lösungen tritt ein Bereich auf, wo die Kurve mehr oder weniger waagerecht verläuft und welchem ein steil verlaufendes Kurvenstück mit einem Wendepunkt vorausgeht. In der 0,008-m Lösungen ist dieses horizontale Kurvenstück nur noch angedeutet; mit steigender Konzentration wird es immer länger und deutlicher. Es tritt immer in demselben p_H-Gebiet auf (mit steigender Lauratkonzentration verschiebt sich dieses allerdings wegen des zunehmenden Natriumchloridgehalts der Titrationslösung etwas gegen kleinere Werte hin). Kurven mit einem horizontalen Gebiet und zwei Wendepunkten

Soeben erschien: *August 1938*

FORTSCHRITTE DER BIOCHEMIE

III. TEIL (1931—1938)

VON

FELIX HAUROWITZ

DR. MED., DR. RER. NAT., A. O. PROFESSOR FÜR PHYSIOLOGISCHE CHEMIE
AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT IN PRAG

XI, 167 Seiten, mit 3 Abbildungen. Preis RM 12.—, geb. RM 13.—

Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 49

Das Werk ist eine Fortsetzung der vom gleichen Verfasser in den Jahren 1925 und 1931 unter demselben Titel herausgegebenen beiden Bände. Es berichtet über alle Fragen und über die Fortschritte der Biochemie des Menschen und der Tiere von 1931 bis zu Beginn des Jahres 1938 und gibt damit dem Mediziner, Biologen, Chemiker, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler die Möglichkeit, sich mit den Ergebnissen der jüngsten biochemischen Forschung, die gewaltige Fortschritte aufzuweisen hat, vertraut zu machen.

Der Verfasser legte Wert darauf, die neuen Forschungsergebnisse möglichst elementar darzustellen und das Neue stets vom Bekannten ausgehend aufzubauen, um das Verständnis zu erleichtern. — Besondere Berücksichtigung fand die physikalische Chemie der lebenden Substanz, was sicher allgemein begrüßt werden wird. So kann man auch von diesem Bande sagen, daß er wieder einen aufschlußreichen Querschnitt durch die gesamte Biochemische Forschung der letzten Jahre bietet, bei dem auch ferner liegende Gebiete berücksichtigt wurden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß der dritte Teil des Werkes die gleiche anerkennende Aufnahme erfahren wird, wie die vorangegangenen Bände.

Siehe das umstehende Inhaltsverzeichnis!

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

INHALTSVERZEICHNIS

I. Isotope Bioelemente. — § 1. Das Neutron als Atombaustein. — § 2. Natürliche Isotope. — § 3. Der schwere Wasserstoff. — § 4. Stoffwechselversuche mit anderen Isotopen.

II. Zwischenmolekulare Kräfte in wässerigen Lösungen und in ihren Grenzschichten. — § 1. Bindung der Atome im Molekül. — § 2. Polare und apolare Moleküle. — § 3. Bildung von Ionen. — § 4. Dipolassoziation in Lösungen. — § 5. Hydratation der Ionen. — § 6. Interionische Kräfte und Ionenaktivität. — § 7. Inaktivierung von Ionen durch Eiweiß. — § 8. Zwischenmolekulare Bindungen in Lösungen. — § 9. Struktur der Grenzschichten.

III. Verteilung der Mineralstoffe. — § 1. Natrium und Kalium. — § 2. Kalzium, Magnesium und Phosphate. — § 3. Halogene. — § 4. Alkalireserve und Kohlensäurebindung. — § 5. Schwermetalle. — § 6. Permeabilität der Membranen. — § 7. Verteilung der Mineralstoffe im Organismus.

IV. Makromoleküle. — § 1. Bau und Bildung der Makromoleküle. — § 2. Molekular- und Teilchengewicht. — § 3. Faden- und Kugelmoleküle. — § 4. Hydratation und Ladung.

V. Das Eiweißmolekül. — § 1. Chemische Konstitution des Eiweißmoleküls. — § 2. Ladung der Proteine. — § 3. Eigenschaften und Einteilung der Proteine. — § 4. Denaturierung. — § 5. Protein-Symplexe. — § 6. Viruskristalle und Bakteriophagen.

VI. Enzymatische Desmolyse. — § 1. Oxydoreduktionen. — § 2. Redoxpotentiale. — § 3. Katalysatoren der Oxydoreduktionen. — § 4. Farbstoffe als Katalysatoren. — § 5. Radikale und Radikalketten. — § 6. Co- und Apo-Dehydrasen. — § 7. Das Fe-haltige Atmungsferment und Zytochrom. — § 8. Das gelbe Atmungsferment. — § 9. Andere oxytrope Dehydrasen. — § 10. Anoxytrope Dehydrasen. — § 11. Co-Dehydrase I und II. — § 12. Katalyse durch C_4-Säuren. — § 13. Dismutation. — § 14. Katalase und Peroxydase. — § 15. Dekarboxylierung.

VII. Enzymatische Hydrolyse. — § 1. Mechanismus der enzymatischen Hydrolyse. — § 2. Aktive Gruppe und Träger. — § 3. Aktivierung durch Begleitstoffe. — § 4. Endopeptidasen (Pepsin, Trypsin, Popain u. a.). — § 5. Exopeptidasen. — § 6. Karbohydrasen. — § 7. Esterasen. — § 8. Abwehrfermente. — § 9. Blutgerinnung.

VIII. Kohlenhydrate, Uronsäuren und Vitamin C. — § 1. Monosaccharide. — § 2. Zuckerphosphorsäureester. — § 3. Uronsäuren. — § 4. Askorbinsäure (Vitamin C). — § 5. Polysaccharide. — § 6. Heparin.

IX. Stoffwechsel der Kohlehydrate. — § 1. Assimilation der Kohlehydrate. — § 2. Glykogenolyse. — § 3. Phosphorylierung der Kohlehydrate. — § 4. Glykolyse ohne Phosphorylierung. — § 5. Aerober

Abbau der Kohlehydrate. — § 6. Bildung von Ketonkörpern aus Kohlehydrat. — § 7. Abbau und Resynthese der Kohlehydrate. — § 8. Hormonale Regulierung. — § 9. Muskelkontraktion.

X. **Eiweiß-Stoffwechsel.** — § 1. Eiweißkörperbildung. — § 2. Lebensnotwendige Aminosäuren. — § 3. Neue Aminosäuren. Eiweißderivate. — § 4. Desamidierung. — § 5. Harnstoffbildung. — § 6. Kreatinbildung. — § 7. Aromatische und heterozyklische Aminosäuren. — § 8. S-haltige Eiweißderivate. — § 9. Eiweißzucker. — § 10. Pflanzen-Alkaloide.

XI. **Pyrimidin-Derivate.** — § 1. Bildung. — § 2. Nukleotide (Adenylsäure). — § 3. Nukleinsäuren. — § 4. Harnsäure. — § 5. Lyochrome, Flavine und B_2. — § 6. Pterine. — § 7. Aneurin (Vitamin B_1).

XII. **Porphyrine, Hämine und Chromoproteide.** — § 1. Porphyrine. — § 2. Häme, Hämine und Hämochromogene. — § 3. Hämoglobin. — § 4. Hämoglobinderivate. — § 5. Artspezifische und individuelle Hämoglobine. — § 6. Muskelfarbstoffe. — § 7. Abbau des Hämoglobins zu Gallenfarbstoff. — § 8. Respiratorische Farbstoffe der niederen Tiere.

XIII. **Fette und Phospholipoide.** — § 1. Zusammensetzung der Fette und Öle. — § 2. Bildung, Resorption und Ablagerung von Fettsäuren. — § 3. Phosphatide und Zerebroside. — § 4. Abbau der Fettsäuren.

XIV. **Sterine und Steroide.** — § 1. Übersicht. — § 2. Sterine. — § 3. Antirachitische Vitamine. — § 4. Gallensäuren. — § 5. Östrogene Hormone. — § 6. Androgene Hormone. — § 7. Progesteron. — § 8. Nebennierenrindenhormone. — § 9. Steroide Hormone.

XV. **Karotinoide.** — § 1. Vorkommen und Konstitution. — § 2. Vitamin A.

XVI. **Vitamine, Hormone und andere Wirkstoffe.** — § 1. Der Leberstoff. — § 2. Vitamine. — § 3. Hypophysenhormone. — § 4. Andere Hormone. — § 5. Neurogene Wirkstoffe. — § 6. Wirkstoffe aus anderen Geweben. — § 7. Wuchsstoffe und Wachstum. — § 8. Mitogenetische Strahlung.

XVII. **Immunochemie.** — § 1. Antigene und Haptene. — § 2. Natürliche Antigene. — § 3. Antikörper. — § 4. Bindung zwischen Antigen und Antikörper. — § 5. Agglutination, Komplementbindung und anaphylaktischer Schock.

XVIII. **Biochemische Methodik.** — § 1. Allgemeine Methoden. — § 2. Bestimmung der organischen und anorganischen Blutbestandteile. — § 3. Standardwerte für Blut und Harn vom gesunden Menschen.

Autorenverzeichnis

Sachverzeichnis

Fortschritte der Biochemie

Von Dr. med. Dr. rer. nat. **Felix Haurowitz,** Professor für physiol. Chemie an der Deutschen Univ. in Prag. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte Bd. 12* und *26)*

Teil I (1914—1924) (1925) XII, 148 Seiten, mit 4 Abb. RM 6.—, geb. RM 7.20.

Hauptkapitel des Inhalts: 1. Materie, Strahlung und chemische Kräfte. — 2. Elektrolyte und Mineralstoffe. — 3. Phasengrenzen (Membranen). — 4. Katalyse und Enzyme (Oxydationen). — 5. Katalyse und Enzyme (Hydrolysen). — 6. Konstitution der Kohlehydrate. — 7. Glykogen und Oxydation der Kohlehydrate. — 8. Chemie der Muskelkontraktion. — 9. Das Eiweißmolekül. — 10. Eiweißabbau. — 11. Nukleinsäuren und ihre Derivate. — 12. Blutfarbstoff und verwandte Farbstoffe. — 13. Immunitätsreaktionen. — 14. Fette, Phosphatide, Zerebroside. — 15. Sterine, Gallensäuren und Vitamin D. — 16. Isoprenderivate, Carotinoide und Vitamin A. — 17. Hormone und Vitamine unbekannter Zusammensetzung. — 18. Biochemische Methodik. — Autorenregister — Sachregister.

Teil II (1924—1931) (1932) X, 152 Seiten. RM 11.—, geb. RM 12.—.

Hauptkapitel des Inhalts: 1. Teil: Allgemeine Biochemie. 1. Biochemie der Kolloide. — 2. Bedeutung und Regulierung der Wasserstoffionenkonzentration. — 3. Mineralstoffe des Organismus. Anionen und Kationen. — 4. Biochemische Bedeutung der Membranen. — 5. Chemie der Muskelkontraktion, der Hefegärung und Gewebeatmung. — 6. Chemie der biologischen Oxydationen. — 7. Allgemeine Chemie der Enzyme. — 8. Über die Gerinnung des Blutes und der Milch. — 2. Teil: Spezielle Biochemie. 9. Kohlehydrate (Konstitution). — 10. Kohlehydrate (Fermentativer Abbau). — 11. Kohlehydrate (Stoffwechsel, Insulin). — 12. Fette (Kohlenwasserstoffe). — 13. Sterine, Gallensäuren, Phosphatide und Zerebroside. — 14. Eiweiß (Konstitution der Eiweißkörper und ihrer Derivate). — 15. Eiweiß (Proteolytische Enzyme, Arginase, Urease). — 16. Eiweiß (Stoffwechsel). — 17. Nukleoproteide, Glykoproteide und ihre Derivate. — 18. Der Blutfarbstoff und seine Derivate. — 19. Substanzen unbekannter Zugehörigkeit. — 20. Das Problem der quantitativ und qualitativ zureichenden Ernährung. — 21. Biochemische Untersuchungsmethodik (Übersicht). — Sachregister.

... hoch erfreulich. Es ist wirklich erstaunlich, mit wie wenigen Worten ein klarer Kopf das Wichtigste über die aktuellen Probleme sagen kann. Die Hauptgesichtspunkte stehen deutlich da, und die Literaturzitate helfen weiter. So ist es ein überaus wertvolles Hilfsmittel ebensowohl für den Arzt oder Chemiker, der sich schnell informieren will, wie für den Lehrer (oder Schreiber), der noch mal eine (ihm an sich bekannte) Tatsachengruppe oder die dazugehörige Hauptliteratur überschauen will. *Dtsch. med. Wschr.*

Medizinische Kolloidlehre

Physiologie, Pathologie und Therapie in kolloidchemischer Betrachtung.

Unter Mitarbeit hervorragender Fachgelehrter herausgegeben von Prof. Dr. **L. Lichtwitz,** New York, Dr. Dr. **R. E. Liesegang,** Frankfurt a. M. und Prof. Dr. **K. Spiro**†, Basel. XII, 1084 Seiten, mit 137 Abb. und 2 farbigen Tafeln. (1934) RM 70.—, Halbleder geb. RM 75.—.

... Daß aber in dem vorliegenden Werke klinische Fragestellungen und damit auch die Bedürfnisse des Arztes den leitenden Gesichtspunkt bilden, dafür sprechen schon die Namen der Herausgeber und Mitarbeiter, eine glückliche Kombination bekannter Kliniker und hervorragender Theoretiker ... *Med. Klinik.*

Die Kolloide in Biologie und Medizin

Von Prof. Dr. **H. Bechhold,** Mitglied des Instituts für experimentelle Therapie zu Frankfurt a. M. **5.,** völlig umgearbeitete Auflage. XII, 586 Seiten, mit 87 Abbildungen und 7 Tafeln. (1929) RM 28.80, geb. RM 31.50.

... Alles in allem ein wertvolles Buch für Mediziner. Es sollte möglichst viel studiert werden, denn die Fragen der Pathologie und Pharmakologie, der Immunitätsforschung und der Therapie gewinnen hier eine so eigenartige Beleuchtung, daß jeder Leser Anregungen empfangen wird — wohl das Beste, was man von einem Werk sagen kann ... *Dtsch. med. Wschr.*

Leitfaden d. Kolloidchemie f. Biologen u. Mediziner

Eine Einführung in die allgemeine Physiologie, Pathologie, Pharmakologie

Von Prof. Dr. **H. Handovsky,** Göttingen. **2.,** völlig umgearb. Auflage. XVI, 265 Seit., mit 36 Abb., 49 Tab. und 1 Tafel. (1925) RM 10.80, geb. RM 12.60.

Die 2. Auflage des Leitfadens von Handovsky ist in allen Punkten sorgfältig revidiert und wesentlich ergänzt worden. Das Werk wird als guter Führer auf diesem für den Mediziner so wichtigen Gebiet noch in höherem Maße als die alte Auflage dienen können. *Klinische Wochenschrift.*

Lipoide und Ionen

Eine allgemeine biologische und ärztliche Studie über die physiologische Bedeutung der Zell-Lipoide. Von Prof. Dr. **Rud. Degkwitz,** Direktor der Universitätskinderklinik in Hamburg. Mit einer Widmung für Geh. Rat Prof. Dr. v. Pfaundler, München. XVI, 323 Seiten, mit 54 Abbildungen und 110 Tabellen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 31)* (1933) RM 28.—, geb. RM 29.20.

Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin

Von Dr. med. et rer. nat. **Ferdinand Herčík.** Privatdozent an der Universität Brünn. Mit einem Begleitwort von Dr. Lecomte du Nouy, Institut Pasteur, Paris. XII, 224 Seiten, mit 56 Abb. und 35 Tab. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 32)* (1934) RM 14.—, geb. RM 15.—.

Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik

Von Prof. Dr. **K. Zeiger,** Abteilungsvorsteher am Anatomischen Institut der Albertus-Universität in Königsberg. XII, 202 Seiten. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 48)* (1938) RM 14.—, geb. RM 15.—.

Die physikalische Chemie in der inneren Medizin

Die Anwendung und die Bedeutung physiko-chemischer Forschung in der Pathologie und Therapie. Für Studierende und Ärzte. Von Prof. Dr. **H. Schade,** Vorsteher der physiko-chem. Abtlg der med. Univ.-Klinik in Kiel. **3.,** verm. u. verbess. Aufl. VIII, 605 S., mit 120 Abb. (1923) RM 14.40, geb. RM 16.20.

Die Molekularpathologie der Entzündung

Ihre Bedeutung für das Krankheitsverstehen und Krankheitsheilen. Eine Einführung für Studierende und Ärzte von Prof. Dr. **H. Schade,** Direktor des Instituts für Physikochemische Medizin an der Universität Kiel. VIII, 100 Seiten, mit 20 Abbildungen und 18 Tab. (1935) Kart. RM 5.50.

Biologische Kolloidchemie

Von Dr. Dr. **Raph. Ed. Liesegang,** Frankfurt a. M. XII, 127 Seiten. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 20)* (1928) RM 7.20, geb. RM 8.50.

Kolloidchemie der Eiweißkörper

Von Prof. Dr. **Wo. Pauli,** Wien, und Dr. **E. Valkó,** Ludwigshafen. **2.,** völlig neubearbeitete Auflage. XIV, 356 Seiten, mit 152 Abb. und 121 Tabellen. *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 6)* (1933) RM 28.—, geb. RM 30.—.

Kolloidchemie der Stärke

Von Prof. Dr. **M. Samec,** Laibach. XX, 509 Seiten, mit 51 Abb. u. 286 Tab. *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 2)* (1927) RM 27.—, geb. RM 28.80.

Allgemeine Chemie der Enzyme

Von Prof. Dr. **J. B. S. Haldane,** Cambridge, und Dr. **Kurt G. Stern,** London. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. L. Michaelis, New York. XII, 367 Seiten, mit 38 Abbildungen und 35 Tabellen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 28)* (1932) RM 22.—, geb. RM 23.50

Hormone und innere Sekretion

Von Prof. Dr. **Fritz Laquer,** Wuppertal-Elberfeld. **2.** verbesserte und bedeutend erweiterte Auflage. XII, 372 Seiten *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 19)* (1934) RM 18.—, geb. RM 19.—.

Das Fermentproblem

(zugleich Einführung in die Chemie der Lebenserscheinungen.) Von Prof. Dr. phil. **A. Fodor. 2.,** völlig umgearbeitete Aufl. XII, 283 Seiten, mit 14 Abbildungen. (1929) RM 18.—, geb. RM 19.50.

Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel

Von Dr. **Julius Schülein. 2.,** umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 262 Seiten, mit 22 Abbild. *(Technische Fortschrittsberichte Band 35)* (1938) RM 11.—, geb. RM 12.—.

Allgemeine technische Mikrobiologie

Von Prof. Dr. **Alexander Janke,** Technische Hochschule Wien. I. Teil: **Die Mikroorganismen.** XII, 342 Seiten, mit 16 Abb. im Text und auf 1 Tafel. *(Technische Fortschrittsberichte Band 4)* (1924) RM 10.80, geb. RM 12.—.

Arbeitsmethoden der Mikrobiologie

Ein Praktikum für Studierende an Hochschulen und zum Selbstunterricht mit besonderer Berücksichtigung der technischen Mikrobiologie. Von Prof. Dr. **Alex. Janke** (Wien) und Prof. Dr. **Heinrich Zikes,** Techn. Hochschule Wien. XII, 183 Seiten, mit 35 Abbildungen. (1928) RM 11.70, geb. RM 13.—.

Virus und Viruskrankheiten bei Menschen, Tieren und Pflanzen

Biologische Einführung in die allgemeinen Forschungsergebnisse, praktischen Anwendungen und Arbeitsmethoden.
Von Med.-Rat a. D. Dr. med. **Gust. Seiffert,** Planegg/München. XI, 221 S., mit 7 Abb. *(Wissenschaftl. Forschungsber. Bd. 46)* (1938) RM 16.–, geb. RM 17.–.

Fortschritte der Serologie

Von Dr. med. **Hans Schmidt,** a. o. Prof. für Hygiene, Institut für experimentelle Therapie „Behring-Institut", Marburg a. L. XII, 191 Seiten, mit 20 Abb. *(Wissenschaftl. Forschungsber. Bd. 30)* (1933) RM 12.—, geb. RM 13.20.

Kolloid-Fibel für Mediziner

Von Dr. Dr. **R. E. Liesegang,** Frankfurt a. M. 34 Seiten. (1936) RM 1.—.

Die Globuline

Von Prof. Dr. **Mona Spiegel-Adolf,** Wien. XVI, 452 Seiten, mit 68 Abb. und 300 Tab. *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Bd. 4)* (1930) RM 29.50, geb. RM 31.50.

Moderne Pharmakotherapie

Grundzüge der klinischen Arzneimittellehre
Von Prof. Dr. **I. Lipowski,** Chefarzt des Sanat. Kurhaus Hubertus Berlin-Schlachtensee. XII, 166 S. *(Med. Praxis Bd. 10)* (1930) RM 7.65, geb. RM 9.–.

Die Eiweißkörper des Blutplasmas

Unter Mitarbeit von **H. Bennhold** (Hamburg), **G. v. Farkas** (Budapest), **T. Geill** (Kopenhagen), **T. Hafström** (Stockholm), **E. B. Hatz** (Szeged), **R. Jürgens** (Berlin), **K. Klinke** (Breslau), **A. Korányi** (Szeged), **E. Kylin** (Jönköping), **R. E. Liesegang** (Frankfurt a. M.), **St. Rusznyák** (Szeged). Herausgegeben von Doz. Dr. **H. Bennhold,** Leitender Oberarzt an der II. Med. Abteilung des Allgem. Krankenhauses St. Georg, Hamburg, Dr. **E. Kylin,** Direktor der Med. Klinik des Centrallasarettes Jönköping-Schweden, Prof. Dr. **St. Rusznyák,** Direktor der Med. Univ.-Klinik Szeged-Ungarn. ca. 450 Seiten, mit zahlreichen z. T. farb. Abbildungen. (1938) ca. RM 35.—.

Die physiologische und klinische Bedeutung des Blutammoniaks

Von Dr. **L. Stanojević,** Assistent an der Inneren Propädeutischen Klinik der Universität Belgrad. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. **F. Volhard,** Direktor der Medizin. Universitätsklinik in Frankfurt a. M. VIII, 64 Seiten, mit 3 Abbildungen. (1938) Kart. RM 6.—.

Zeitschrift für Kreislaufforschung

Zugleich Fortsetzung von Zentralblatt für Herz- und Gefäßkrankheiten. **Organ der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung.** In Gemeinschaft mit Prof. Dr. **Ph. Broemser,** München, Prof. Dr. **Gg. B. Gruber,** Göttingen, Prof. Dr. **H. Straub†,** Göttingen, herausgegeben von Prof. **Ed. Stadler,** Plauen i. V., Prof. Dr. **Eb. Koch,** Bad Nauheim, Prof. Dr. **M. Hochrein,** Leipzig. Monatlich 2 Hefte im Umfang von je 32 bis 40 Seiten. Vierteljährlich RM 6.50. 1938 begann der 30. Jahrgang.

Archiv für Kreislaufforschung

Beihefte zur „Zeitschrift für Kreislaufforschung". Herausgegeben von Prof. Dr. **Eb. Koch,** Kerckhoff-Herzforschungs-Institut, Bad Nauheim, und Prof. Dr. **Ed. Stadler,** leitender Arzt am Stadtkrankenhaus Plauen i. V. Erscheint zwanglos je nach Bedarf. 12 Hefte (ca. 25 Druckbogen = ca. 400 Seiten) bilden einen Band. Im Jahr erscheinen höchstens 2 Bände. Preis des Bandes RM 20. .

Elektrizität u. Eiweiße insbesondere des Zellplasmas

Von Dr. **Hans Pfeiffer,** Bremen. XII, 149 Seiten, mit 7 Abb. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte Band 21)* (1929) RM 9.—, geb. RM 10.20.

Theoretische Grundlagen zum Aufbau einer Biologischen Medizin

Von Prof. Dr. **Karl Koetschau,** Direktor der Universitätsklinik und Poliklinik für Biologische Medizin, Jena und Prof. Dr. **Adolf Meyer,** Hansische Universität, Hamburg. XVI, 217 Seiten, mit 8 Abbildungen und 1 Klapptafel. *(Wissenschaftl. Forschungsberichte Band 40)* (1936) RM 12.—, geb. RM 13.—.

Zeitschrift für Rheumaforschung

Unter Mitwirkung von **Th. Fahr,** Hamburg, **K. Frik,** Berlin, **G. Hohmann,** Frankfurt a. M., **P. Rostock,** Berlin, **R. Schoen,** Leipzig, **A. Slauck,** Aachen, **H. Vogt,** Breslau. Herausgegeben von Dr. **P. Köhler,** Geh. San.-Rat, Leiter der Staatl. Rheumaheilanstalt und des Sanatoriums Bad Elster, und Prof. Dr. **Rud. Jürgens,** Stellv. Direktor der Univ.-Klinik für natürliche Heil- und Lebensweisen und Chefarzt des Augusta-Hospitals Berlin. Für den Referatenteil: Dr. Dr. **H. Kaether,** Univ.-Klinik für natürl. Heil- und Lebensweisen, Berlin. Erscheint monatlich im Umfang von etwa 40 Seiten. Vierteljährlich RM 7.50.

Zeitschrift für Altersforschung

Organ für Erforschung der Physiologie und Pathologie der Erscheinungen des Alterns, in Gemeinschaft mit **A. Dietrich, A. Jarisch, A. Schittenhelm,** herausgegeben von Geh.-Rat Prof. Dr. **E. Abderhalden,** Halle a. S., und Prof. Dr. **M. Bürger,** Leipzig. Erscheint zwanglos (ca. 4 mal im Jahr). Etwa 400 Seiten bilden einen Band. Preis des Bandes RM 30.—.

Kolloidchemie der Wasserbindung

Eine kritische und experimentelle Untersuchung der Wasserbindung in Kolloiden und ihrer Beziehungen zu den Problemen der Wasserbindung in Physiologie, Medizin und Technik von **Martin H. Fischer,** Doktor der Medizin und Pharmazie, Eichberg-Professor der Physiologie an der Universität Cincinnati. **2. erweiterte Auflage.**

Band I: Wasserbindung in Oedemen. XVI, 376 Seiten, mit 142 Abbildungen. (1927) RM 18.—, geb. RM 19.50.

Band II: Wasserbindung bei Nephritis. VI, 288 Seiten, mit 75 Abbildungen, 1 farb. Tafel und zahlreichen Tabellen. (1928) RM 18.—, geb. RM 19.50.

Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse

in Flüssigkeiten

Von Dr. **P. H. Prausnitz,** Jena, u. Dipl.-Ing., Dr. Dr. **J. Reitstötter,** Berlin. XII, 307 S., m. 54 Abb. *(Wissensch. Forschungsber. Bd. 24)* (1931) RM 16.65, geb. RM 18.–.

Kolloidreaktionen der Rückenmarkflüssigkeit

Technik, Klinik und Theorie. Von Prof. Dr. med. **Willy Schmitt,** Oberarzt der medizinischen Universitäts-Poliklinik (Nervenabteilung) in Leipzig. VIII, 181 Seiten, mit 69 Abb. und 3 Tafeln. (1932) RM 12.50, geb. RM 13.50.

Kolloidchemie des Protoplasmas

Von Dr. **W. W. Lepeschkin,** früher o. ö. Professor an der Universität Kasan, jetzt Professor am Physiolog. Institut der Universität Wien. **2.,** erweiterte und vollst. umgearbeitete Auflage. XII, 244 Seiten, mit 29 Abb. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 47)* (1938) RM 18.—, geb. RM 19.—.

Kolloidik **Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft**

Von Priv.-Doz. Dr. **A. von Buzágh,** Adjunkt am II. Chemischen Institut der Königl. Ung. Universität Budapest. XII, 323 Seiten, mit 68 Abbildungen und 18 Tabellen. (1936) RM 15.—; geb. RM 16.50

Einführung in die Lehre von den Kolloiden

Unter Mitarbeit von **H. Bechhold, R. Brill, F. Erbe, E. A. Hauser, E. Heymann, L. Hock, R. Schwarz.** Herausgegeben von Professor Dr. **H. Bechhold.** VIII, 160 Seiten, mit 86 Abbild. *(Kolloidkurse des Instituts für Kolloidforschung, Frankfurt a. M., Band 1)* (1934) RM 9.—, geb. RM 10.—.

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. **11.,** unveränderte Auflage. XII, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Tafeln. (1937) Kart. RM 10.80.

Ostwald's „Welt" ist das meistgelesene Buch über Kolloidchemie.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie. Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** der Referatenteil unter der Redaktion von Dr. Dr. **Raphael Ed. Liesegang,** der Patentteil von Dipl.-Ing. Dr. Dr. **J. Reitstötter.** Monatlich 1 Heft. 3 Hefte (im Umfange von etwa 25 Bogen = 400 Seiten) bilden einen Band. Bis September 1938 sind 84 Bände erschienen. Im Jahr erscheinen 4 Bände. Preis des Bandes RM 20.—.

Kolloidchemische Beihefte

(Ergänzungshefte zur Kolloid-Z.) Monographien zur reinen und angewandten Kolloidwissenschaft. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald.** Erscheint in zwanglosen Heften. 12 Hefte (etwa 500 Seiten) bilden einen Band. Jährlich erscheinen höchstens 2 Bände. Bis März 1938 sind 47 Bände erschienen. Preis des Bandes RM 18.—.

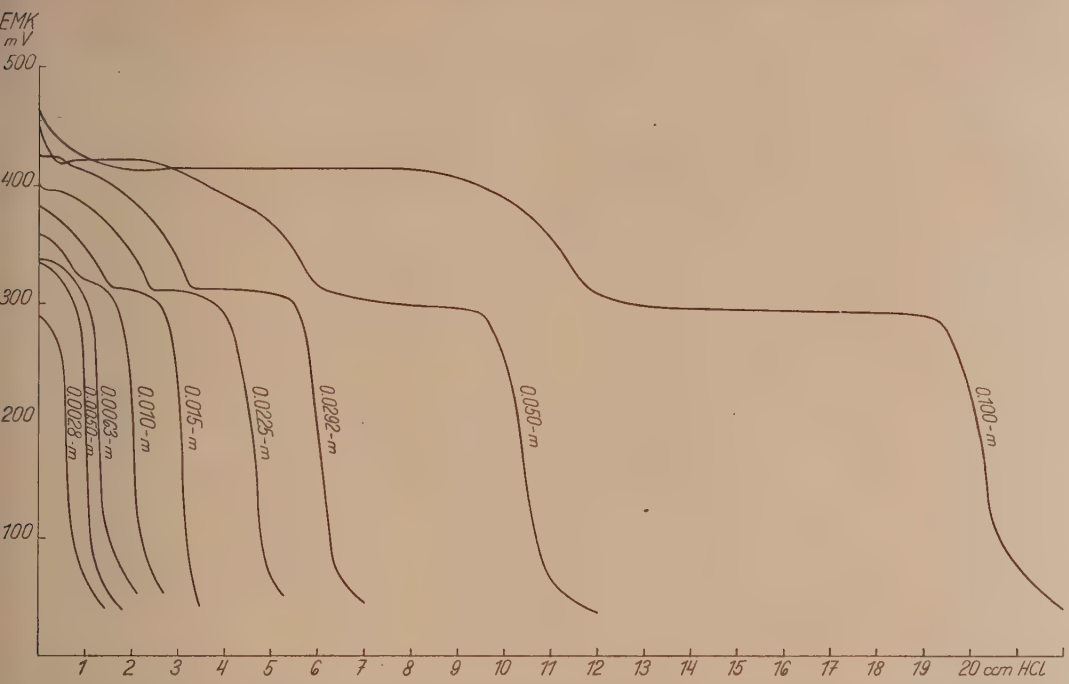


Fig. 3. Potentiometrische Titration von Natriumlauratlösungen mit der Glaselektrode. Zimmertemperatur.

sind zwischen 0,008-m und 0,023-m ermittelt worden. Diese Kurven entsprechen dem Abschnitt zwischen 3 ccm und 12 ccm Salzsäure in Kurve I, Fig. 2; der Wendepunkt vor dem horizontalen Gebiet dieser Kurven entspricht also dem „zweiten Knickpunkt". Bei noch höheren Konzentrationen gibt die potentiometrische Titration Kurven mit zwei horizontalen Gebieten. Wie vorher tritt ein horizontaler Abschnitt bei etwa EMK. = 0,320 V auf; das neue Gebiet liegt aber bei bedeutend höheren EMK.-Werten, etwa 0,420 V (d. h. bei höherem p_H). Wenn die Konzentration genügend hoch wird, tritt dann noch ein steiles Kurvenstück vor dem oberen horizontalen Abschnitt auf. Eine derartige Titrationskurve haben wir schon in Fig. 2 kennengelernt. Kurven mit zwei horizontalen Gebieten treten von 0,029-m auf. Der „erste Knickpunkt", d. h. der Punkt, wo der steil abfallende Anfang der Kurve in das obere horizontale Gebiet umbiegt, liegt immer bei dem hohen p_H-Wert dieses Bereiches, und tritt also nur in Konzentrationen oberhalb 0,029 m auf.

Ähnliche Verhältnisse werden bei der Titration der übrigen Seifen gefunden.

Lottermoser und Ghose haben auch den Einfluß der Temperatur auf den Verlauf potentiometrischer Titrationen studiert. Man kann voraussehen, teils daß die mit der Temperatur schnell wachsende Löslichkeit der sauren Seifen sich in den Titrationskurven bemerkbar machen wird, teils, daß die Kurven ein verschiedenes Gepräge unterhalb und oberhalb derjenigen Temperaturen eventuell haben können, wo die kristallisierte saure Seife in flüssig-kristalline Form übergeht bzw. derjenigen, bei welchen die verschiedenen sauren Seifen zerfallen. In Anbetracht dieser Umstände ist es nicht unbedingt zu erwarten, daß die Knickpunkte bei allen Temperaturen immer an denselben Stellen der Titrationskurven wiederzufinden sind. Von besonderem Interesse ist nun festzustellen, ob eine Verschiebung der Lage dieser Knickpunkte sowie ein Verschwinden der horizontalen Kurvenabschnitte bei den erwähnten Fixtemperaturen der sauren Seifen eventuell eintritt.

Verfasser hat potentiometrische Titrationen nur unterhalb des Umwandlungspunktes der sauren Seifen ausgeführt. Lottermoser's und Ghose's Messungen bei 50° liegen aber in einigen Fällen oberhalb dieser Temperaturen. So gehen z. B. die in der Seifenlösung suspendierten Kristalle des sauren Laurats schon bei 31—33° und die des sauren Myristats bei 42—46° in flüssig-kristalline Form über[8]). Dagegen scheinen alle

[8]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 91 (1937).

sauren Salze der gesättigten hochmolekularen Fettsäuren in trockenem Zustand bei 50° noch existenzfähig zu sein.

Um den durch Lottermoser's und Ghose's Untersuchung nachgewiesenen Temperatureinfluß besser überblicken zu können, sind die an einer 0,10-m Natriumlauratlösung bei Zimmertemperatur und bei 50° ermittelten Titrationskurven nebeneinander in Fig. 4 eingezeichnet. Kurve I hat Verfasser aufgenommen, Kurve II und III sind Lottermoser's und Ghose's Arbeit entnommen. Diese Verfasser beschreiben die Wirkung der erhöhten Temperatur folgendermaßen: „Der erste Knick ist stärker ausgeprägt als bei der Titration bei Zimmertemperatur, der zweite ist jedoch schwächer. Die Lage des zweiten Knickes ist dieselbe geblieben, der erste Knick

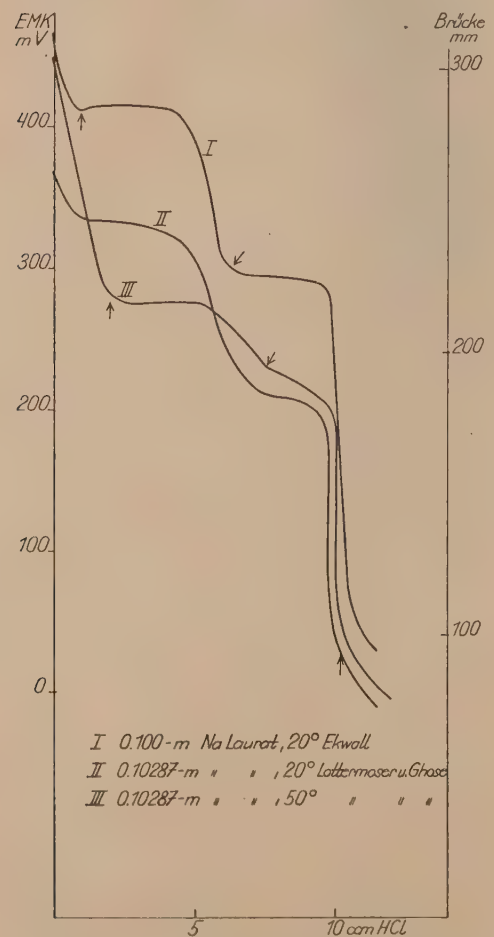


Fig. 4. Potentiometrische Titration bei verschiedenen Temperaturen.

dagegen ist bei 50° gegen den Äquivalenzpunkt verschoben." Verfasser möchte folgendes hinzufügen: Das erste Umbiegen der Kurve („erster Knickpunkt" nach Lottermoser) tritt bei Zimmertemperatur ein (nach 1 ccm HCl), wenn in der Titrationslösung deutliche Kristalle saurer Seife auftreten. Bei 50° tritt es bedeutend später ein, weil hier die Löslichkeit des sauren Laurats größer ist; dieses wird jetzt erst nach etwa 2 ccm HCl abgeschieden und erscheint unter den vorwaltenden Bedingungen in Form anisotroper Flüssigkeitströpfchen. Das obere horizontale Gebiet ist auch bei 50° sehr ausgeprägt, es scheint aber bei einem niedrigeren p_H-Wert als bei Zimmertemperatur aufzutreten, obwohl die Temperaturerhöhung eine steigende Wirkung auf die Hydrolyse der Ausgangslösung ausgeübt hat. Dies steht voraussichtlich mit der vom Verfasser nachgewiesenen Tatsache im Einklang, daß die Hydroxylionenkonzentration einer Lauratlösung sinkt, wenn die in ihr suspendierte feste saure Seife bei 31—33° in flüssig-kristalline Form übergeht. Das untere horizontale Gebiet scheint zwar bei etwa demselben p_H-Wert wie bei Zimmertemperatur zu liegen, ist aber jetzt viel schlechter ausgeprägt als vorher. Ebenso tritt der Wendepunkt, welcher ihm vorangeht („zweiter Knickpunkt" nach Lottermoser) viel undeutlicher bei 50° als bei 20° hervor. Die Lage dieses Punktes ist nicht, wie man aus Lottermoser's und Ghose's Kurven glauben könnte, unverändert geblieben. Ein Vergleich zwischen Kurve I und III zeigt, daß der betreffende Wendepunkt nicht unerheblich gegen das Titrationsende verschoben ist[9]). Dies wird durch andere, unten mitgeteilte Messungen bestätigt.

Eine eingehende Untersuchung der Temperaturwirkung, wobei der Verlauf der potentiometrischen Titration innerhalb der verschiedenen Konzentrationsgebiete bei verschiedenen Temperaturen systematisch durchforscht wird, wäre sehr erwünscht. Eine solche könnte z. B. an den 0,02-m und 0,05-m Lauratlösungen bei 20, 28, 35, 40, 50, 60, 70° ausgeführt werden. Die Antimonelektrode scheint zu Titrationen bei hohen Temperaturen am besten geeignet zu sein.

Lottermoser und Ghose vergleichen die Resultate der potentiometrischen Titration von Seifenlösungen mit denjenigen der konduktо-

[9]) In Lottermoser's und Ghose's Titrationskurve bei Zimmertemperatur, Kurve II, tritt der „zweite Knickpunkt" zu spät auf. Dies, wie die sanfteren Übergänge der verschiedenen Abschnitte der Kurve II ineinander im Vergleich zu der Kurve I, ist wahrscheinlich durch ein zu schnelles Titrieren verursacht worden.

metrischen Titration. Leider wird dieser Vergleich zwischen Lösungen sehr verschiedener Konzentration (0,045-m bzw. 0,029-m Laurat) gemacht, wodurch die Verfasser zu dem irrigen Schluß geführt werden, daß der „erste Knickpunkt" der potentiometrischen Titrationskurve dem ersten Knickpunkt, d. h. dem Minimum der konduktometrischen Kurve entspricht.

Um einen Vergleich zwischen den beiden Titrationsmethoden zu ermöglichen, sind in Fig. 5 die Kurven der potentiometrischen und der konduktometrischen[10]) Titration zweier etwa gleichkonzentrierter Lösungen (0,029-m) eingezeichnet. Aus Fig. 5 geht hervor, daß die Lage des Minimums der letztgenannten Kurve eher mit dem Endpunkt als mit dem Anfang des oberen

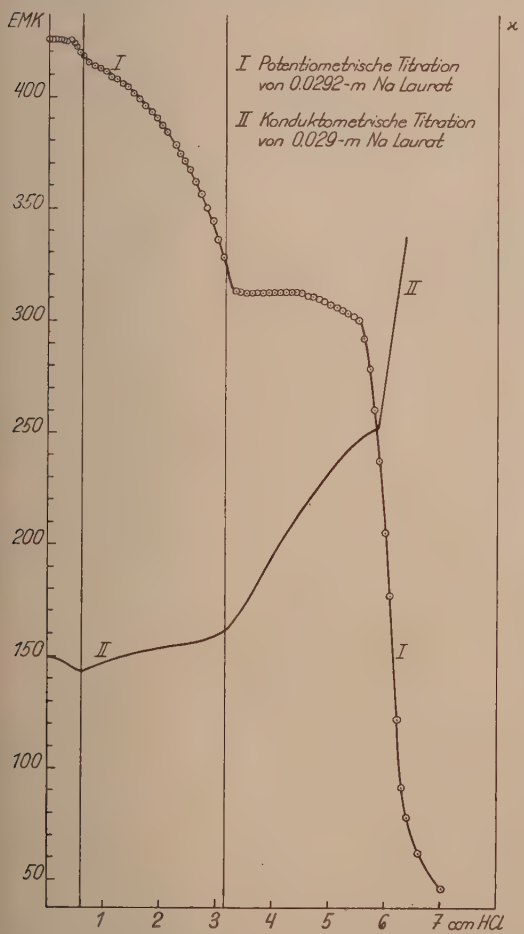


Fig. 5. Vergleich der potentiometrischen und konduktometrischen Titrationsmethoden. Zimmertemp.

[10]) P. Ekwall, Kolloid-Z. 45, 291 (1928).

horizontalen Gebietes der potentiometrischen Titrationskurve übereinstimmt; der „erste Knickpunkt" fehlt ganz in dieser Kurve. Die Lage des zweiten Knickpunktes der konduktometrischen Titration fällt mit der des „zweiten Knickpunktes" der potentiometrischen Titration zusammen.

Konzentriertere Lauratlösungen als 0,029-m sind früher konduktometrisch nicht titriert worden. Um mehr Vergleichsmaterial herbeizuschaffen, wurden nun aber mehrere solcher Titrationen in konzentrierteren Lösungen, und zwar auch bei höherer Temperatur ausgeführt. Die Titrationskurven unterhalb des Umwandlungspunktes der sauren Seife (31—33°) haben einen sehr eigentümlichen wellenartigen Verlauf. Wir führen hier nur die Titrationskurve der 0,05-m Lauratlösung an (Fig. 6, I), und zwar ohne die Ursachen dieses Verlaufes näher zu diskutieren. Das früher beobachtete Minimum liegt hier erst bei etwa 1,5 ccm HCl und wird von einem aufsteigenden Ast der Kurve und einem Maximum vorangegangen. Ein Vergleich mit der Potentiometerkurve (Fig. 6, II) zeigt deutlich, welche Knick-

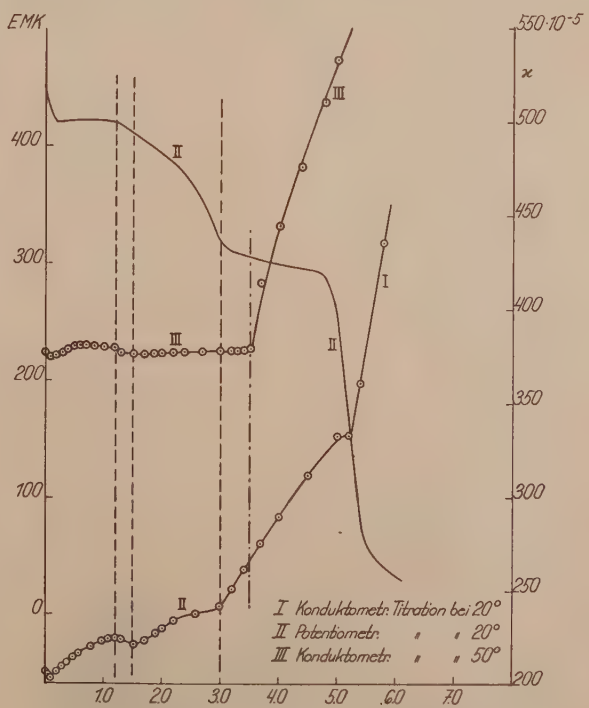


Fig. 6. Konduktometrische und potentiometrische Titration einer 0,05-m-Natriumlauratlösung.

punkte der einen Kurve mit solchen der anderen übereinstimmen. Bei 50° hält sich die Leitfähigkeit der Titrationslösung (Fig. 6, III) anfangs beinahe unverändert, bis zu dem zweiten Knickpunkt heran, d. h. bis zu dem Punkt, wo ein Zusetzen der sauren Seife durch zugeführte Chlorwasserstoffsäure einsetzt. Dieser Punkt wird bei 50° später als bei Zimmertemperatur erreicht. Wie wir gesehen haben, kann man aus Lottermoser's und Ghose's Messungen ebenso schließen, daß der „zweite Knickpunkt" der Potentiometerkurve bei 50° gegen höhere Salzsäurezusätze verschoben worden ist.

Die Lage des „zweiten Knickpunktes" kann bei höherer Temperatur noch mit einem dritten Titrationsverfahren, und zwar durch nephelometrische Titration, festgelegt werden. In der durch abgeschiedene saure Seife getrübten Titrationslösung macht sich nämlich das erste Auftreten von freier Fettsäure durch einen kräftigen Zuwachs der Trübungsintensität bemerkbar. Fig. 7, I veranschaulicht dies für eine 0,0339-m Lauratlösung bei 50° und zeigt, daß Fettsäure erst nach Zusatz von 2,21 ccm HCl in Freiheit gesetzt wird. Bei der konduktometrischen Titration tritt der zweite Knickpunkt bei 50° nach demselben Salzsäurezusatz (Fig. 7, II), bei 28° aber schon bei 1,9 ccm HCl (Fig. 7, III) auf. Es muß also als eindeutig festgelegt angesehen werden, daß freie Fettsäure oberhalb der Umwandlungstemperatur der sauren Seife in der

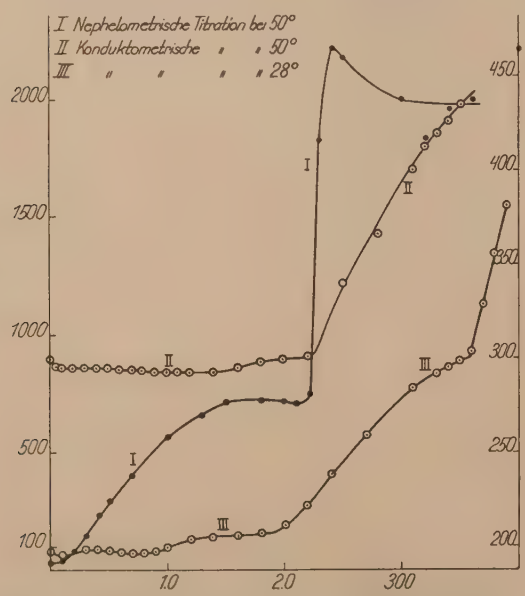


Fig. 7. Nephelometrische und konduktometrische Titration einer 0,0339-m-Natriumlauratlösung.

Titrationslösung später als unterhalb dieser Temperatur auftritt.

Lottermoser und Ghose versuchen keine Deutung des Verlaufes der potentiometrischen Titrationskurven zu geben. Wir können uns deshalb in diesem Zusammenhang auf folgende Andeutungen beschränken: Das erste Umbiegen der Kurve bei der Titration einer genügend konzentrierten Seifenlösung (d. h. der „erste Knickpunkt") tritt ein, wenn saure Seife in abgeschiedener Form auftritt; das obere horizontale Gebiet wird wahrscheinlich durch das gleichzeitige Vorkommen von saurer Seife 1:1 in abgeschiedener Form und von alkalireicherer saurer Seife bedingt. Der Wendepunkt zwischen den beiden horizontalen Gebieten, d. h. „der zweite Knickpunkt", zeigt den Endpunkt der Bildung saurer Seife an; bei weiterem Salzsäurezusatz wird diese zersetzt, wobei freie Fettsäure entsteht. Das untere horizontale Gebiet wird durch das gleichzeitige Vorkommen von saurer Seife und Fettsäure in abgeschiedener Form bedingt.

Es mag noch hervorgehoben werden, daß die relative Lage des „zweiten Knickpunktes" sich mit der Seifenkonzentration verschieben muß. Es wird ja nie die ganze vorhandene Seifenmenge in saure Seife übergeführt; die ungebundene Seifenmenge macht sich mit sinkender Konzentration der Titrationslösung immer mehr bemerkbar und der „zweite Knickpunkt" rückt deshalb immer mehr gegen den Anfang der Titration hin. Die Lage dieses Knickpunktes wird aber auch durch die Natriumchloridkonzentration der Lösung beeinflußt.

Betreffend der eingehenderen Diskussion der potentiometrischen Titrationskurven wird auf eine später erscheinende Abhandlung und betreffend der Natur und der Zusammensetzung der sauren Seifen auf eine vor kurzem veröffentlichte Arbeit[11]) hingewiesen.

Zusammenfassung.

1. Die Hydroxylionenkonzentration der Seifenlösungen kann mit der Wasserstoffelektrode gemessen werden.

2. Sie kann auch bis zu etwa $p_H = 8{,}5$ hinauf mit der Chinhydronelektrode gemessen werden.

3. In dem erwähnten p_H-Gebiet können potentiometrische Titrationen mit der Chinhydronelektrode und Chlorwasserstoffsäure ausgeführt werden.

4. Die Glaselektrode eignet sich vorzüglich zur Ausführung potentiometrischer Titrationen in den Seifenlösungen. Eine große Reihe Titra-

[11]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 77 (1938).

tionen mit Chlorwasserstoffsäure ist vom Verfasser ausgearbeitet worden.

5. Die experimentellen Resultate der von Lottermoser und Ghose mit der Antimonelektrode ausgeführten potentiometrischen Titrationen stimmen recht gut mit den vom Verfasser mit der Glaselektrode ausgeführten überein.

6. Die genannten Autoren sind aber in wichtigen Punkten zu unrichtigen Folgerungen über den Verlauf der Titrationskurven gekommen. Diese werden richtiggestellt.

7. Auch bei dem Vergleich der Resultate der potentiometrischen und konduktometrischen Titrationsmethoden sind Lottermoser und Ghose zu einer unrichtigen Auffassung gekommen. Es wird in diesem Zusammenhang über neue konduktometrische Titrationen bei höheren Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen kurz berichtet.

8. Ein neues Titrationsverfahren, die nephelometrische Titrationsmethode, wird kurz erwähnt. Es gestattet bei höherer Temperatur ein genaueres Festlegen desjenigen Punktes, wo Fettsäure bei der Titration in Freiheit gesetzt wird, als die potentiometrischen und konduktometrischen Verfahren.

Vergleichende elektrochemische Untersuchungen an einigen hochgereinigten lyophilen Solen VI.

Zur Elektrochemie des Alginsäuresols.[1])

Von Wo. Pauli und L. Sternbach.

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

(Eingegangen am 29. Juli 1938.)

Im Rahmen von Untersuchungen, welche die elektrochemisch-konstitutiven Zusammenhänge bei einer Reihe hydrophiler Sole wie Gummiarabikum (G.a.), Agar, Dextrin, lösliche Stärke betrafen, erschienen analoge Studien an Alginsäuresolen von besonderem Interesse, weil bei der Alginsäure nach dem übereinstimmenden Ergebnis aller späteren Untersucher von H. Colin und P. Ricard (1), W. L. Nelson und L. H. Cretcher (2), Th. Dillon und A. Mc Guiness (3) bis neuestens G. Lunde (4) mit E. Heen und E. Oey ein höheres Kohlenhydrat vorliegt, bei dem jeder Monoserest eine Uronsäure darstellt. Das würde zugleich besagen, daß unter den bisher von uns untersuchten reinsten azidoiden pflanzlichen Kohlehydraten das Alginsäure- (bzw. Alginat-)Sol insofern eine einzigartige Stellung einnimmt, als seine ionogenen Gruppen den geringen Abstand von 5,5 Å, entsprechend der Länge eines Monosegliedes, keinesfalls überschreiten können. Zugleich würde es sich als Endglied einer Reihe: Zellulose (5), lösliche Stärke (6), G.a. (7) und Agar (8) darstellen, in der dieser Grenzabstand etwa von 100, 24, 7 und 3—4 bis 1 (sämtliche Werte mal 5,5 Å) abfällt und deren vergleichende elektrochemische Betrachtung auch vom kolloidchemischen Standpunkte wünschenswert erscheint[1a]).

I.

Wenn es sich auch im Rahmen dieser Untersuchung nicht als unbedingt notwendig erwies, Einzelheiten in der Konstitution des Kettengliedes unserer Polyuronsäure zum Gegenstand analytischer Prüfung zu machen, so erschienen zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials und der Darstellungsart unserer Sole dennoch einige Stichproben dieser Art wünschenswert. Das Ergebnis derselben soll hier zugleich unter Bezugnahme auf die angeführten Arbeiten, vor allem die nachträglich hinzugekommenen von Lunde und Mitarbeitern (4), kurz erörtert werden.

Darstellung der reinen Alginsäure. 50 g Ammoniumalginat (Lehmann, Voss & Co. m. b. H., Hamburg) wurde zweimal mit je 1,5 L. verd. Ammoniak (50 ccm konz. pro L.) kalt extrahiert (jedesmal 24 Stunden quellen gelassen), die Masse perkoliert, die Lösungen filtriert und mit Kalziumchlorid im Überschuß versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird am Filter gesammelt, mit konz. Salzsäure versetzt, nach etwa 1 Stunde mit 1 L. Wasser versetzt und am Filter mit viel Wasser durchgewaschen, dann wird die auf diese Weise in einer gut abfiltrierbaren Form freigesetzte Säure in Ammoniak gelöst, nochmals

[1]) Die vorliegenden Versuche, auf welche in einer vorausgehenden Mitteilung (Pauli und J. und St. Szper, Kolloid-Z. **82**, 335, 1938) z. T. verwiesen wurde, waren vor mehr als einem Jahre bereits völlig abgeschlossen. Auf die später erschienenen wichtigen Mitteilungen von G. Lunde und Mitarbeitern zur Frage der Alginsäurekonstitution wurde jedoch in der Darstellung entsprechend Rücksicht genommen.

[1a]) Die indessen erschienenen Arbeiten von W. Kern [Z. f. physik. Ch. (A) **181**, 249—300 (1938)] an einer polymerhomologen Reihe von Polyakrylsäuren, die sich in mancher Hinsicht an unsere Untersuchungen anschließen lassen, sollen in einer folgenden Mitteilung Berücksichtigung finden.

mit Kalziumchlorid gefällt und neuerlich wie oben beschrieben behandelt. Die reine Säure, eine weiße, faserartige Masse, wurde bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet und bildet hernach eine hornartige, harte, gelbliche, poröse Masse von einem Aschengehalt von ca. 0,5 Proz.

Ein Teil der noch feuchten Säure wurde in Ammoniak gelöst (der Ammoniaküberschuß wurde weggekocht) und mit Bariumchlorid versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, einigemal mit heißem Wasser durchgewaschen und nach dem Trocknen im Hochvakuum (bei Zimmertemperatur) analysiert.

Analyse: Substanz 0,1909, $BaSO_4$ 0,0863, $(C_6H_9O_7)Ba$ ber. 26,25 Proz. Ba, gef. 26,60 Proz. Ba. Zur Elementaranalyse wurde die Säure aus dem Sol IV durch Eindampfen und Trocknen im Vakuum (1 mm Hg) über P_2O_5 bei Zimmertemperatur dargestellt.

Analyse:

Substanz 3,283 mg, H_2O 1,539 mg, CO_2 4,471 mg
$C_6H_{10}O_7$ ber. C 37,10 H 5,14
gef. C 37,15 H 5,22 Asche 1 Proz.

Nach diesen Bestimmungen würde dem Ba-Alginat die Formel $(C_6H_9O_7)_2Ba$ zukommen, was in guter Übereinstimmung mit der gleichen Feststellung von Colin und Ricard [loc. cit. (1)] sowie von Barry und Dillon (9) stünde. Anderseits liegen in der Literatur Daten von Nelson und Cretcher (loc. cit.) sowie von Dillon und Mc Guiness [loc. cit. (3)], ferner insbesondere die neuesten Analysen von Lunde [loc. cit. (4)] und Mitarbeitern vor, die bei der reinen getrockneten Säure nach ihrem C- und H-Gehalt sowie der abgespaltenen CO_2 eindeutig für die Grundeinheit $C_6H_8O_6$ sprechen. Besonders beweiskräftig, da hier sekundäre Laktonisierungseffekte beim Trocknen ausgeschlossen sind, erscheint die Analyse des Na-Alginats bei Lunde, die sowohl auf Grund der C- und H-Werte wie auch des Na-Gehaltes einsinnig auf die Formel $(C_6H_7O_6Na)_n$ hinweist. Dennoch möchten wir den bisherigen mit den unseren übereinstimmenden Analysen des Ba-Alginates nicht mit Lunde die Möglichkeit besonderer Schwierigkeiten in dessen Darstellung entgegenhalten, für die wir keinen Anhaltspunkt gefunden haben. Da die Deutung der anhydrischen Formel durch Lunde, welcher die Alginsäure der (Zellulose und) Pektinsäure [K. Meyer und H. Mark (10)] analog setzt, überaus plausibel erscheint, wäre die Möglichkeit zu erwägen, daß bei milder Behandlung und Trocknung, z. B. Vermeidung von energischer Alkoholeinwirkung, deren sich Lunde bedient, eine Säure erhalten wird, welche je Kettenglied ein fester gebundenes H_2O enthält.

Für das Vorkommen einer hydratisierten Form der Alginsäure scheinen uns neben anderweitigen Azetylierungsversuchen (10) vor allem die Ermittlungen des Säureäquivalents zu sprechen, welche nach den verschiedenen Angaben in der Literatur höher als der Wert 176 (für $C_6H_8O_6$) gelegen sind. Lunde's Rücktitrationsbestimmungen des Säureäquivalentes (mit Phenolphthalein) zeigen wohl eine ziemliche Streuung von $\pm$ 1,5 Proz., doch liegen sämtliche Werte mit dem Mittel 183,5 außerhalb der Fehlerbreite über 176, wenn auch unter 194 (für $(C_6H_{10}O_7)$.

Die gut übereinstimmenden potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen unserer Alginsäuresole (siehe Tabelle I), die mit großer Schärfe ausführbar sind, ergaben bei den weniger schonend bereiteten Solen das Äquivalent 186 bis 187, bei den hochviskosen, durch Elektrodialyse von reinsten Ammoniumalginatlösungen gewonnenen Solen VII und IX, Werte von 192—196, der wasserreicheren Form entsprechend. Wir möchten auf die Ermittlung des Säureäquivalents schon deshalb Gewicht legen, weil es sich in anderen Fällen, z. B. beim G.a., auf die allerverschiedenste Weise, wie analytisch, potentiometrisch und konduktometrisch, verifizieren ließ. Unter diesen Umständen scheinen uns die wertvollen, neuesten Ergebnisse der norwegischen Forscher noch einer ergänzenden Prüfung des Einflusses von Behandlung und Darstellungsart der Alginsäure bedürftig.

Auf die folgende elektrochemische Untersuchung und Betrachtungsweise ist die eben erörterte Differenzierung im Aufbau und der Verknüpfung der Kettenglieder insofern nicht von Einfluß, als deren gegenseitige Beweglichkeit sowie der Abstand der ionogenen Gruppen davon nicht berührt erscheinen.

II.

Darstellung der Alginsäuresole. Es wurden zwei Typen von Solen gewonnen, die sich hauptsächlich in ihrer inneren Reibung unterschieden. Die weniger viskosen wurden durch Elektrodekantation (EDek.) einer mittels Auskochen von reiner, noch feuchter Alginsäure bereiteten Lösung erhalten. Die hochviskosen Sole ergaben sich ohne Wärmeeinwirkung mittels der Elektrodialyse (ED) von aus noch reiner feuchter Alginsäure hergestellten Ammoniumalginatlösungen. Die Lösungen mußten sehr verdünnt genommen werden, um eine gallertige Abscheidung der Alginsäure durch zu starke Konzentrierung an der Membran zu vermeiden. Nach der (EDek.), die bei beiden Soltypen bis zu einer Leitfähigkeit der Oberschichte $5—7 \cdot 10^{-6}$ p. O. mit von 50 bis 220 Volt ansteigender Spannung 4—9 Tage fortgeführt wurde, wurde die Oberschichte verworfen,

die untere, das Sol, nötigenfalls filtriert. Niedrigviskose Sole waren III, IV, V, hochviskose VII und IX (Tabelle I).

Methodik. Die Leitfähigkeiten wurden im Thermostaten bei 25° C gemessen. Die H-Ionen (Aktivität und Gesamtsäure) wurden durch potentiometrische (Chinhydronelektrode) und konduktometrische Titration mit NaOH (Sol III auch mit $Ba(OH)_2$) bestimmt. Die konduktometrischen Titrationskurven weisen zwei Knickpunkte auf (vgl. Fig. 1, I), wie es für schwache Säuren, z. B. auch das azidoide G.a.-Sol, mit NaOH kennzeichnend ist. Der erste Knickpunkt gibt in unserem Falle infolge Mittitration eines inaktiven Bruchteiles etwas höhere Zahlen als den direkt gemessenen H-Ionen entspricht; der zweite Knickpunkt gibt in guter Übereinstimmung mit der potentiometrischen Titration die Gesamtsäure wieder. Bei der konduktometrischen Barytlaugentitration findet sich nur der zweite Knickpunkt (Fig. 1, II), der hier, wie z. B. auch beim G.a.-Sol [loc. cit. (7)] durch die horizontale Tangente an dem gekrümmten Teil der Kurve ermittelt wird. Wie beim G.a.-Sol fehlt hier infolge der stärkeren Verdrängung des gesamten H^+- durch das Ba-Ion ein erster Knick in der Titrationskurve vollständig. Der Versuch einer Titration mit Phenolphthalein als Indikator gemäß den Angaben von Nelson und Cretcher (loc. cit.) gab nicht annähernd so scharfe Bestimmungen des Neutralpunktes wie unsere elektrischen Methoden. Das verwendete Leitfähigkeitswasser hatte zumeist $\varkappa = 7 \cdot 10^{-7}$ r. O., vereinzelt auch $\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}$ r. O. Die kleinen Abweichungen im Gange der Werte wurden graphisch ausgeglichen.

Zur Bestimmung des Trockengehaltes wurden je 5 ccm Sol bei Zimmertemperatur über P_2O_5 im Vakuum (1 mm) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Sole wurden in Jenaer Kappen-Außenschliff-Kolben unter Kampferzusatz im Kühlschrank aufbewahrt, doch konnte auf diese Weise eine nach 2—3 Monaten merkbare Schimmelpilzbildung nicht hintangehalten werden.

Die Tabelle I enthält die wichtigsten elektrochemischen Grundlagen der verwendeten Alginsäuresole frisch nach ihrer Fertigstellung.

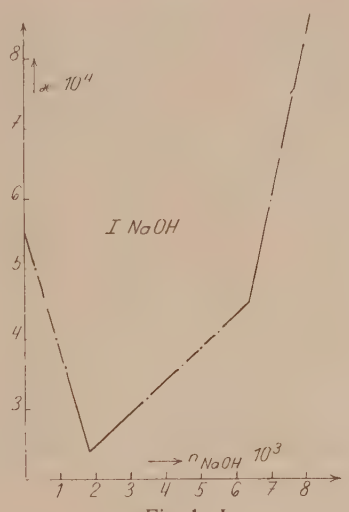


Fig. 1, I

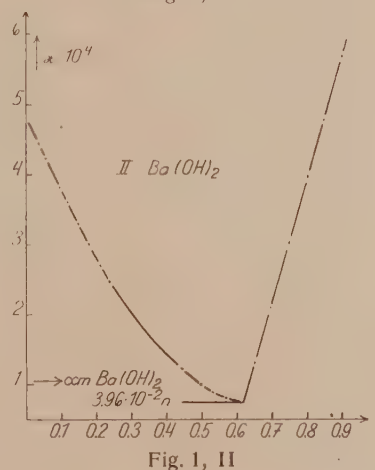


Fig. 1, II

Tabelle I.

Nr.	c = g/L	$\varkappa \cdot 10^4$	$a_H \cdot 10^3$ pot.	$a_H^* \cdot 10^3$	$c_H \cdot 10^3$ kondukt.	$c_H \cdot 10^3$ pot. Titr.	$H^\varkappa \cdot 10^3$	$\frac{a_H}{c_H}$	$\frac{H^\varkappa}{c_H}$	S^* Säureäquival.
III	0,93	4,26	1,35	1,56	5,04	5,1	1,08	0,26	0,22	185
IV	1,20	5,31	1,66	1,92	6,42	6,42	1,33	0,26	0,21	187
VII	1,20	4,26	1,18	—	—	6,24	1,08	0,19	0,17	192
IX	0,31	1,18	0,37	0,49	1,58	1,58	0,30	0,23	0,19	196

Die Tabelle bringt unter a_H die potentiometrisch gemessenen H^+-Aktivitäten, unter a_H^* die Normalität im ersten Knick der konduktom. Titrationskurve, unter c_H die gesamte Säurenormalität aus dem zweiten Knick dieser Kurve, daneben den aus der potentiom. Titrationskurve gewonnenen Wert. Für die Berechnung des leitfähigkeitsaktiven $H^+(H^\varkappa)$ wurde $u + v = 400$ zugrundegelegt. Die bereits oben besprochenen Säureäquivalente S^* sind aus $\frac{c\text{—Asche}}{c_H}$ abgeleitet.

Aus der Tabelle I geht hervor, daß die Gesamtmolarität der Säuregruppen und damit auch der Monoreste bei unseren Solen den Wert $6 \cdot 10^{-3}$ m wenig überschreitet. Potentiometrische und konduktometrische Titration (2. Knick) geben hier vorzügliche Übereinstimmung. Im Tiefpunkt der konduktometrischen Titrationskurve (1. Knick) werden selbst bei Natronlauge etwa 25 Proz. nichtaktives H^+ mitbestimmt, so daß

das aktive a_H nur auf dem Wege der potentiometrischen Messung zu bestimmen war. Auch beim Alginsäuresol fand sich wie bisher bei den verschiedensten polyvalenten Kolloiden mit nicht zu großem Abstand der ionogenen Gruppen die potentiometrische Aktivität (a_H) größer als die Leitfähigkeitsaktivität ($H^\varkappa$), wie dies ja auch in den daraus abgeleiteten Abweichungskoeffizienten der vorletzten Spalten (Tabelle I) zum Ausdruck kommt. Diese Koeffizienten sind für unsere durch ED aus dem Ammoniumsalz schonender bereiteten Sole VII und IX kleiner als für die Sole III und IV, was sich noch eindeutiger beim Vergleich von Solen desselben Gehaltes ergibt. Beide Soltypen unterscheiden sich entsprechend in ihrer Viskosität (s. u.). Die höher viskosen Sole VII und IX geben auch, wie bereits erwähnt, das für $(C_6H_{10}O_7)_n$ theoretisch berechnete Säureäquivalent, im Mittel 194.

III.

Ähnlich wie in den vorausgegangenen Untersuchungen dieser Reihe wurde das elektrochemische Verhalten unserer Sole und ihrer Salze bei systematischen Verdünnungen untersucht, worüber die folgenden Zusammenstellungen belehren. Dieselben betreffen zunächst die hochviskose Solgruppe (VII, IX, Tab. II, III), dann die weniger viskosen (als Beispiel Sol IV, Tab. IV) und schließlich abgebaute Sole (Tab. V).

Tabelle II.

Alginsäuresol VII. $\varkappa^{H_2O} = 7.10^{-7}\, r \cdot \Omega$.

c = g/L	$c_H \cdot 10^4$	$a_H \cdot 10^4$	$\frac{a_H}{c_H}$	$K_c \cdot 10^5$
1,146	59,7	10,1	0,169	20,6
0,573	29,8	5,39	0,181	11,9
0,29	14,9	3,07	0,206	7,98
0,145	7,45	1,68	0,229	5,07
0,031	1,60	0,44	0,27	1,59
0,0161	0,84	$0,22_5$	0,27	0,84
0,0111	0,57	0,15	0,27	0,57

Wir finden in diesen Reihen besonders deutlich das relativ geringe Ansteigen des Dissoziationsgrades a_H/c_H mit der fortschreitenden Verdünnung, welches schließlich in praktische Konstanz desselben übergeht. Dasselbe Verhalten hatte sich u. a. bei G.a. [loc. cit. (7)] beobachten lassen und war als die Grundlage für den starken Abfall der Dissoziationskonstante K_c mit der Verdünnung erkannt worden. Dieser war in gleicher Weise bei unseren Alginsäuresolen zu finden. Legt man an Stelle der H^+-Aktivität die Konduktivität zu Grunde, so ist ein analoger Gang des aus der letzteren abgeleiteten „Dissoziationsgrades" und damit der daraus berechneten K_c-Werte festzustellen. Da jedoch gleichzeitig bis in die äußersten Verdünnungen die aus a_H abgeleiteten Koeffizienten größer sind als die aus $H^\varkappa$ oder Λ_c/Λ_0 gewonnenen, so findet sich auch die parallele Verschiedenheit in den daraus berechneten klassischen Dissoziationskonstanten. Es braucht nicht erst betont zu werden, daß wir uns hier in Konzentrationen (10^{-4}—10^{-5} n) bewegen, in denen molekulardisperse, schwache einbasische Säuren eine befriedigende Konstanz der klassischen K_0-Werte aufweisen. Die Äquivalentleitfähigkeiten Λ_c werden mit der Verdünnung tief unter Λ_0 praktisch konstant.

Aus den elektrochemischen Daten der obigen hochviskosen azidoiden Sole geht hervor, daß bei diesen, je nach der Konzentration, jede 6. bis 3. Säuregruppe frei ionisiert. Das würde im Falle gestreckter einfacher Fadenmoleküle Abstände der ionogenen Orte von ca. 32 bis 16 Å ergeben.

Geht man zu der bei der Herstellung offenbar etwas abgebauten, schwächer viskosen (s. u.) Solgruppe III und IV über, so werden, wie die nächste Tabelle IV zeigt, für den gleichen Gehalt die $\varkappa$ und Λ merklich größer, eine Konstanz von a_H/c_H und Λ_c/Λ_0 wird erst in höheren Verdünnungen erreicht, und diese Koeffizienten liegen bedeutend über denjenigen der hochviskosen Sole (Tabelle II und III). Das zeigt auch der Grenzwert von $\Lambda_c = 150$, welcher den des Soles IX $\Lambda_0 = 100$ beträchtlich übertrifft. Zugleich besteht auch hier die Beziehung $H^\varkappa < a_H$ und der zugehörigen Koeffizienten als Ausdruck dafür,

Tabelle III. Alginsäuresol IX. $\varkappa^{H_2O} = 7 \cdot 10^{-7}\, r \cdot \Omega$.

c = g/L	$c_H \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Λ_c	$a_H \cdot 10^5$	$\frac{a_H}{c_H}$	$\frac{H^\varkappa}{c_H}$	$K_c a_H \cdot 10^5$	$K_c \Lambda \cdot 10^5$
0,308	15,7	11,8	75	37,6	0,24	0,19	11,9	6,8
0,0747	3,81	3,35	91	11,4	0,29	0,22	4,5	2,4
0,042	2,14	2,10	99	7,08	0,33	$0,24_5$	3,5	1,7
0,033	1,68	1,71	101	5,40	0,32	0,25	2,6	1,5
0,023	1,16	1,15	101	3,76	0,32	0,25	1,8	0,95
0,012	0,60	0,61	101	—	—	0,25	—	0,52

daß dieses charakteristische Merkmal polyvalenter Kolloide bei den Solen dieser Bereitung nicht aufgehoben wurde. Demgemäß müssen die K_c-Werte aus a_H bzw. H^x einen zugehörigen Größenunterschied aufweisen, ferner wird dem Streben zur Konstanz von α wiederum ein starkes Absinken von K_c mit fallendem c entsprechen müssen.

Tabelle IV. Alginsäuresol IV. $\varkappa^{H_2O} = 1{,}3 \cdot 10^{-6}\, r \cdot \Omega$.

c = g/L	$c_H \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Λ_c	$a_H \cdot 10^5$	$\frac{a_H}{c_H}$	$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$	$K_c\Lambda \cdot 10^5$
1,18	63,1	50,3	80	—	—	0,20	31,5
0,59	31,6	29,0	92	—	—	0,23	21,7
0,30	15,8	16,8	106	—	—	$0{,}26_5$	15,1
0,15	7,90	9,64	122	—	—	$0{,}30_5$	10,5
0,075	3,95	5,54	140	—	—	0,35	7,5
$0{,}037_5$	1,97	2,96	150	8,04	0,41	$0{,}37_5$	4,4
$0{,}018_7$	0,98	1,45	148	4,0	0,41	0,37	2,1
0,009	0,49	0,72	150	2,0	0,41	$0{,}37_5$	1,1

Tabelle V. Alginsäuresol IX. 5 Stdn. gekocht.

c = g/L.	$c_H \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Λ_c	$a_H \cdot 10^5$	$\frac{a_H}{c_H}$	$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$	$K_c\Lambda \cdot 10^5$
0,308	15,7	17,3	109	44,0	0,28	0,27	17,4
0,042	2,14	3,77	176	9,34	0,44	0,44	7,4
0,033	1,68	3,01	179	7,66	0,46	0,45	6,2
0,023	1,16	2,07	180	5,17	0,45	0,45	4,3
0,012	0,60	112	185	2,80	0,47	0,46	2,4
0,0072	0,37	0,68	185	1,70	0,46	0,46	1,5
0,0036	0,18	0,34	185	—	—	0,46	0,7

Schließlich wurde das hochviskose Sol IX durch 5 Stunden im Quarzgefäß unter Erhaltung des Volumens gekocht, wobei seine Viskosität auf einen sehr kleinen Wert, fast den einer entsprechenden Monoselösung, abfiel, während eine erhebliche Vergrößerung des potentiometrischen a_H sowie von $\varkappa$ bei unveränderten c_H-Werten erfolgte. In der Tabelle V sind die zugehörigen Daten vereinigt.

Neben dem beträchtlichen Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit, die in den erreichten Verdünnungen eine praktische Konstanz $\Lambda_c = 185$ aufwies, ist vor allem festzustellen, daß das Sol den an der Beziehung $f_\lambda < f_\alpha$ [Pauli—Valkó (12)] erkennbaren, polyvalenten Kolloidcharakter eingebüßt hat. Die Koeffizienten a_H/c_H und Λ_c/Λ_0 stimmen nun praktisch vollständig überein und dementsprechend auch die daraus abgeleiteten Dissoziationskonstanten. Um so bemerkenswerter erscheint der durch das relative Zurückbleiben von α bestimmte Abfall von K_c mit der Verdünnung.

In Fig. 2 wird der Verlauf von a_H/c_H bei den verschiedenen azidoiden Solen und in der nächsten Fig. 3 der Gang der Dissoziationskonstanten abhängig von der Verdünnung wiedergegeben.

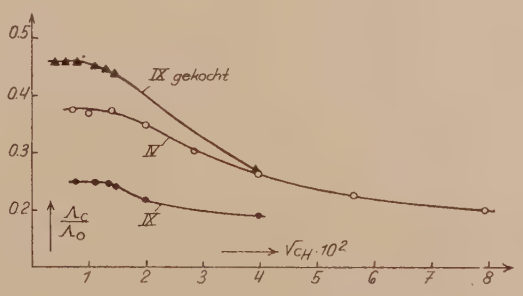


Fig. 2

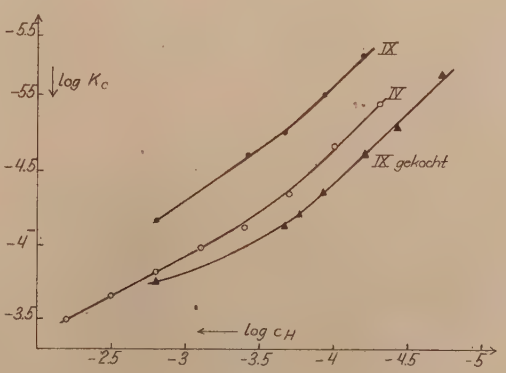


Fig. 3

Lehrreich erwies sich das Studium eines durch viele Monate (im Kühlraum mit Kampfer) abgelagerten azidoiden Sols IIIa, in welchem deutliche Pilzfäden zu erkennen waren. Hier ging der am Viskositätsabfall erkennbare Abbau offenbar über den beim Kochen hinaus. Die Λ_c-Werte stiegen stetig von 160 bis 200 im c_H-Bereich $17{,}5—3 \cdot 10^{-5}$ n an, die aus Λ_c oder a_H gewonnenen α-Werte waren praktisch übereinstimmend. Es erscheint somit nicht nur der polyvalente Kolloidcharakter aufgehoben, sondern es dürfte auch eine überwiegende Bildung molekulardisperser, organischer Säuren stattgefunden haben.

Weiter wurden die auf Grund der potentiometrischen bzw. konduktometrischen Titration mit Natronlauge genau neutralisierten Alginat-Sole in ihrem elektrochemischen Verhalten bei der Verdünnung untersucht. Die Prüfung mußte sich hier auf die Leitfähigkeit beschränken. Die folgenden Tabellen bringen diese Daten für die Alginatsole IX (hochviskos), IV (niedrigviskos) sowie das wie oben beschrieben gekochte und dann nachträglich neutralisierte Sol IX.

Tabelle VI.

Alginatsol IX				Alginatsol IV				Alginatsol IX gekocht			
$n_{Na} \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Λ_c	$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$	$n_{Na} \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Λ_c	$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$	$n_{Na} \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^5$	Λ_c	$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0}$
15,7	9,35	60	0,55	63,1	43,3	67	0,61	—	—	—	—
—	—	—	—	31,6	22,2	70	0,64	—	—	—	—
2,14	1,72	80	0,73	15,8	12,1	77	0,70	2,14	2,33	109	0,99
1,68	1,35	80	0,73	7,90	6,62	84	0,76	1,68	1,82	109	0,99
1,16	0,93	80	0,73	3,95	3,79	96	0,87	1,16	1,27	109	0,99
0,60	0,48	80	0,73	1,97	2,01	102	0,93	0,60	0,66	110	1,00
				0,98	1,00	102	0,93				

Betrachten wir zunächst das Na-Salz des 5 Stunden gekochten Soles IX, so findet sich hier ein Grenzwert von wenigstens $\Lambda_0 = 110$, was einem $\nu_{\text{Alginat}} = 60$ und in den höheren Verdünnungen $f^\lambda \sim 1$ entsprechen würde. Hingegen geben die höchsten Verdünnungen des ungekochten Alginatsols ein praktisch konstantes $\Lambda_c = 80$, das wäre für $\Lambda_0 = 110$ ein $f^\lambda = 0{,}72_7$, für $\Lambda_0 = 120$ ein $f^\lambda = 0{,}66_6$. Die korrespondierenden Werte von Λ_c und f_λ für das Alginatsol IV liegen durchaus erwartungsgemäß zwischen denjenigen beider, aus dem ungekochten bzw. gekochten Sol IX bereiteten Alginatsole.

Der relativ hohe Wert der Anionenbeweglichkeit ($\nu_{\text{Alginat}} = 60$, $\lambda_0 = 110$) würde aus dem polyvalenten Charakter der Teilchen verständlich sein. In den höchsten Verdünnungen wäre auch eine störende Salzhydrolyse unter Laugenbildung in Betracht zu ziehen. Doch wird diesem Einfluß die vorhandene H_2CO_3 in erheblichem Maße entgegenwirken. Gegenüber den in diesem Bereich unvermeidbaren Fehlerquellen möchten wir nicht so sehr die absoluten Zahlenwerte als die beim Vergleich sich ergebenden Unterschiede hervorheben.

IV.

Unsere viskosimetrischen Messungen am Alginsäure- und Alginat-Sol waren vor allem zur Ergänzung der elektrochemischen Prüfungen bestimmt. Mit Rücksicht auf die nach Abschluß unserer Versuche erschienenen viskosimetrischen Beobachtungen von Heen (15) aus Lunde's Institut können wir uns viel kürzer fassen.

Wie zu erwarten, zeigten unsere mittels eines weniger schonenden Verfahrens hergestellten Sole (III, IV, V) als Ausdruck eines gewissen Abbaues weit niedrigere Werte von η_{rel} und η_{sp}/c_H[2]) als die in der Kälte bereiteten Sole VII und IX. Die η_{sp} bei den letzteren überschreiten den 10fachen Wert der ersten Gruppe. Wie die zugehörige vergleichende graphische Darstellung der grundmolaren Viskositäten (Fig. 4) zeigt, sind die

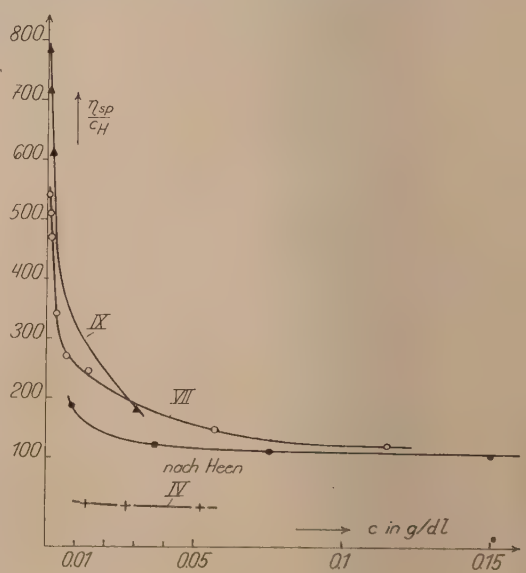


Fig. 4

[2]) Unser Wert c_H (der Gesamtsäure) korrespondiert bei der Alginsäure der Staudinger'schen Grundmolarität *gdm*, welche Heen benutzt.

Unterschiede der hochviskosen Soltype (VII, IX) und der schwächer viskosen (z. B. Sol IV) bedeutend. Die beigefügten Viskositäten der Alginsäure von Heen liegen bereits merklich unterhalb der Werte unserer schonend bereiteten Sole.

Tabelle VII. Alginsäuresol VII.

c = g/L	$c_H \cdot 10^4$	η_{rel}	$\frac{\eta_{sp}}{c_H}$
1,146	62,4	1,747	120
0,573	29,8	1,442	148
0,29	14,9	—	—
0,145	7,4	1,182	244
0,072	3,7	1,102	276
0,0346	1,8	1,062	344
0,0188	0,98	1,046	473
0,0161	0,84	1,043	512
0,0088	0,46	1,025	543
0,0056	0,29	1,015	517

Tabelle VIII. Alginsäuresol IX.

c = g/L.	$c_H \cdot 10^5$	η_{rel}	$\frac{\eta_{sp}}{c_H}$
0,308	15,7	1,287	183
0,023	1,16	1,071	612
0,012	0,604	1,043	717
0,0072	0,368	1,029	784
0,0036	0,186	$1,014_5$	784

Tabelle IX. Alginsäuresol IV.

0,52	27,8	1,050	18
0,26	13,9	1,028	20
0,13	6,9	1,020	29

Wir können ferner die erwartungsmäßige Erhöhung der Viskosität des Alginatsols gegenüber derjenigen des reinen Alginsäuresols bestätigen. Wir finden sie in keineswegs geringerem Maße auch beim schwachviskosen Sol IV, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Tabelle X.

Sol	g/L.	η_{rel} azidoid	η_{rel} Na-Alginat
IV	1,04	1,065	1,154
VII	1,15	1,747	2,017
IX	0,31	1,325	1,430

Ebenso finden wir in Übereinstimmung mit Heen beim Alginsäuresol die schon seit langem von den Proteinen sowie auch vom G.a.-Sol her bekannte Viskositätsvermehrung bei der Neutralisation der azidoiden Form und den im Überschuß des Gegenions sowohl mit Lauge als auch mit Salz erfolgenden Abfall der Viskosität bis zu einem relativ konstanten Endwert. Bei den Eiweißsolen wurde der Parallelismus der Viskositätskurve mit dem Gange der Gegenionenaktivität zuerst erwiesen (14). Das Viskositätsmaximum des Alginsäuresols fiel übrigens so scharf mit dem durch die c_H-Bestimmung gefundenen Neutralisationspunkt zusammen, daß eine befriedigende viskosimetrische Titration des c_H durchaus möglich erscheint.

Beachtenswert scheinen uns noch gewisse Erfahrungen über den Einfluß des zeitlichen Alterns sowie des Kochens der Sole auf die Viskosität. Die azidoiden Sole sind gegen das Lagern (auch im Kühlraum) überaus empfindlich. So sank η_{rel} des Sols IX (0,31 g/L.) im Laufe von 4 Wochen bei 3° C von 1,325 auf 1,287. Sehr deutlich werden die Unterschiede zwischen Alginsäure- und Alginat-Sol durch Aufspaltung beim Erhitzen, wobei das letztere sich viel resistenter erwies.

So fiel das η_{rel} des gelagerten azidoiden Sols IX von 1,287 nach einstündigem Erhitzen im Quarzgefäß auf dem Wasserbad auf 1,065, nach 3 Stunden auf 1,003. Hingegen sank η_{rel} des gleichen Alginatsols von 1,430 nach 4 Stunden Kochen erst auf 1,232 und hatte noch nach 12 Stunden Kochen ein $\eta_{rel} = 1{,}069$. In diesem Verhalten dürfte wohl die Rolle der H-Ionen bei der hydrolytischen Aufspaltung zum Ausdruck kommen.

Die erhöhte Ionisation mit der Verdünnung führt sowohl beim azidoiden als auch beim versalzten hochviskosen Alginsäuresol schließlich zu einer konstanten grundmolaren Viskosität η_{sp}/c_H. Die folgende Abbildung gibt dafür Beispiele (Fig. 5).

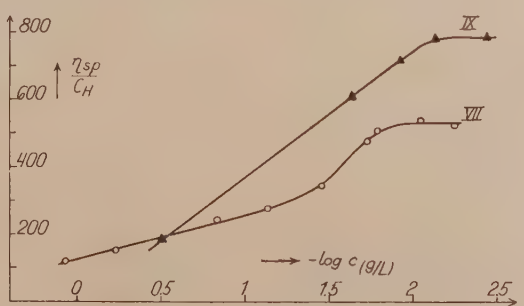


Fig. 5

Betrachtet man das Ansteigen von η_{sp}/c_H mit der Verdünnung als Ausdruck der zunehmenden freien Teilchenladung oder Gegenionenaktivität, so darf nach unseren elektrochemischen Ergebnissen das Erreichen einer praktischen Konstanz des Dissoziationsgrades (beim azidoiden Sol) bzw. des Aktivitätskoeffizienten (Alginatsol) in hohen Verdünnungen angenommen und damit auch

eines praktischen Grenzwertes der grundmolaren Viskosität erwartet werden, wie ihn die Fig. 5 in der Tat erkennen läßt.

Wir dürfen ferner im allgemeinen erwarten, daß großvolumige organische Gegenionen unter sonst gleichen Umständen weniger leicht vom Alginsäureanion inaktiviert werden als kleinvolumige anorganische Kationen. Anderseits können solche großvolumige Ionen, soweit sie angelagert (inaktiviert, assoziiert) werden, verstärkt durch an ihnen vorhandene hydratisierbare Gruppen, die Flexibilität und Beweglichkeit des Kolloidteilchens behindern, dasselbe versteifen. Beide Effekte könnten sich im Sinne einer erhöhten Viskosität auswirken. Eine solche ließ sich in der Tat bei den organischen Basen Pyramidon und Antipyrin mit unserem Alginsäuresol feststellen.

Wir bringen in der Tabelle XI und der zugehörigen Fig. 6 die Versuche am Sol IV mit Pyramidon, das bekanntlich als Dimethylamidoantipyrin eine bedeutend verstärkte Basizität gegenüber dem Antipyrin, als einem Phenyldimethylpyrazolon, aufweist. Hier genügt bei einem Sol von $c_H = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ n eine Molarität von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ n Pyramidon, um nahezu den Höchstwert der relativen Reibung 1,100 (nach Abzug des $\eta_{Pyramidon}$) zu erreichen. Man erkennt weiter, daß eine starke Erhöhung dieses Gehaltes, der offenbar zur Zurückdrängung der Hydrolyse des Pyramidonalginates ausreicht, keinen weiteren Anstieg der auf das Alginat entfallenden Reibung hervorruft. Die absolute Vergrößerung der Viskosität des Alginatsoles mit Pyramidon ergibt sich beim Vergleich seines Grenzwertes $\eta_{rel} = 1{,}100$ mit dem $\eta_{rel} = 1{,}080$ des zugehörigen Na-Alginatsols.

Tabelle XI. Alginsäuresol IV mit Pyramidon.
$c = 0{,}52$ g/L. $c_H = 3 \cdot 1, 10^{-3}$ n

n Pyramidon $\cdot 10^{-3}$	η_{rel}	η_{rel} Pyr.	η_{rel} Alginat	$\frac{\eta_{sp}}{c_H}$
0	1,038	—	1,038	12
0,61	1,048	—	1,048	15,5
1,22	1,057	—	1,057	18
3,18	1,080	—	1,080	26
4,9	1,099	—	1,099	32
12,2	1,105	1,005	1,100	32
24,5	1,118	1,015	1,103	33
31,0	1,124	1,020	1,104	33,5
37,2	1,126	1,025	1,101	33

Das Antipyrin mit seiner weit niedrigeren Basenstärke bedarf eines gewaltigen Überschusses, um die Hydrolyse des Alginates einigermaßen zurückzudrängen, so daß in der folgenden

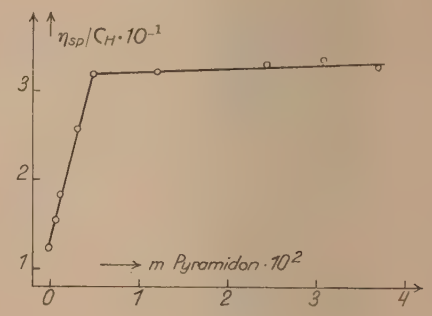


Fig. 6

Tabelle mit einem Zusatz von $2{,}85 \cdot 10^{-1}$ m Antipyrin noch nicht ein Grenzwert des erhöhten η_{rel} gewonnen ist. Es konnte hier mit $\eta_{rel} = 1{,}075$ noch nicht einmal der Wert des zugehörigen Na-Alginatsols $\eta_{rel} = 1{,}092$ erreicht werden.

Tabelle XII. Alginsäuresol III mit Antipyrin
$c = 0{,}45$ g/L. $c_H = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ n

n Antipyrin $\cdot 10^2$	η_{rel}	η_{rel} Ant.	η_{rel} Sol	$\frac{\eta_{sp}}{c_H}$
0	1,045	—	1,045	18
0,25	1,053	—	1,053	21
0,57	1,051	—	1,051	20
1,43	1,062	1,006	1,056	22
5,71	1,085	1,028	1,057	23
14,3	1,145	1,073	1,072	29
22,8	1,198	1,125	1,073	29
28,5	1,244	1,169	1,075	30

Weder beim Pyramidon noch gar beim sehr schwach dissoziierten Antipyrin war es möglich, eine Konzentration der Gegenionen zu erreichen, bei der durch Ionisationszurückdrängung oder gesteigerte Inaktivierung die freie Solteilchenladung und damit die Viskosität wieder abfiel. Wie die folgende Tabelle anzeigt, drückt hingegen schon ein Zusatz von $8{,}3 \cdot 10^{-5}$ n NaCl die η_{rel} des Na-Alginatsols IV merklich herab, während der Zusatz von weiteren $3 \cdot 10^{-2}$ m Pyramidon im praktischen Reibungsoptimum des Pyramidon-Alginates sich noch nicht als sichere Abnahme von η_{rel} erkennbar machte.

Tabelle XIII. Na-Alginatsol IV mit NaCl.
$c = 0{,}52$ g/L. $c_{Na} = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$ n

n_{NaCl}	0	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
η_{rel}	1,086	1,081	1,068	1,052	1,036	1,031*

*) Nach Korrektur für $\eta_{NaCl} = 1{,}003$.

V.

Abschließend soll vereint mit einem allgemeinen Überblick der Beobachtungen eine kurze Erörterung ihrer möglichen Zusammenhänge gegeben werden.

Betrachten wir zunächst die azidoiden Alginsäuresole, so findet sich hier in sehr ausgeprägtem Maße die Beziehung $a_H/c_H > H^x/c_H$, der wir, wie schon ausgeführt, bisher ausnahmslos bei Solen vom Typus stark polyvalenter Kolloidelektrolyte begegnet sind. Diese Relation ändert sich, wie Tabelle III am hochviskosen Sol IX zeigt, nicht merklich mit der Verdünnung. Der Quotient von a_H/H^x variierte in diesem Falle nur wenig um den Wert von etwa 1,28. Das würde durchaus dafür sprechen, daß für diese Relation nicht eine Wechselwirkung der Teilchen miteinander, sondern der elektrochemische Aufbau des Einzelteilchens bestimmend ist. In Übereinstimmung damit findet sich ein starker Einfluß des Teilchenabbaues, denn in der Reihe Sol IX, Sol IV und Sol IX (gekocht) fällt mit der Viskosität auch der Quotient a_H/H^x von 1,28 über 1,09 gegen 1. Im gekochten Sol ist demnach der polyvalente Charakter des Kolloidions mit diesem Maße nicht mehr erkennbar. Sowohl die hohe Viskosität schon in niedrigen Konzentrationen, wie auch die starke Neigung zur Gallertbildung sprechen dafür, daß unser Alginsäuresol im Sinne Staudinger's als Linearkolloid anzusprechen ist. Da Sole wie Al-oxyd- (15) und Kongoblau- (16) Sol, bei welchen kugelförmige bzw. nur schwach angedeutete stäbchenförmige Teilchen anzunehmen sind, den Effekt $f_a > f_\lambda$ in starkem Maße zeigen, erscheint die Teilchengestalt für dieses Polyvalenzmerkmal keineswegs ausschlaggebend.

Bei sämtlichen azidoiden Solen nehmen die z. B. aus Λ_c/Λ_0 abgeleiteten Dissoziationsgrade α mit steigender Konzentration ab und nähern sich mit fortschreitender Verdünnung einem konstanten, erheblich unter 1 gelegenen Grenzwert. Die Größe der α-Werte hängt, wiewohl in allen Solen verschiedenen Abbaugrades die gleiche Uronsäuregruppe vorliegt, in hohem Maße von dem Einzelteilchen ab. Sie wird am größten für das durch Kochen abgebaute Sol IX und nimmt mit schonenderer Solbereitung stark ab. Ferner gehen die α-Werte bei den Solen verschiedenen Abbaues am stärksten bei den Verdünnungen auseinander und rücken mit zunehmender Konzentration zusammen (Fig. 2). Hier tritt demnach die gegenseitige Wechselwirkung der verschiedenen Teilchen miteinander immer mehr in den Vordergrund, während die Abstände der ionisierten Gruppen des einzelnen Fadenmoleküls dem absinkenden Dissoziationsgrad entsprechend so groß werden, daß sie sich innermolekular weniger beeinflussen.

Wir müssen auch nach den Erfahrungen dieser Untersuchungsreihe im relativen Zurückbleiben des Dissoziationsgrades mit sinkender Konzentration und in der Neigung des α zur Konstanz in den erreichbaren Verdünnungen ein auffallendes und bedeutungsvolles Merkmal der kolloiden Säuren vom Typus etwa der Pflanzengummisole erblicken, denen unser Alginsäuresol sehr nahe steht. Grundsätzlich muß ein solches Verhalten darauf zurückzuführen sein, daß in dem Reaktionsgleichgewicht, welches einerseits durch die Ionisation der Säuregruppe in Anion und H^+, anderseits durch die Vereinigung der ionischen Komponenten und Umlagerung zur Pseudoform bestimmt ist, in unserem Falle die erste Reaktion (I) mehr oder minder gehemmt oder die zweite (II) begünstigt wird. Dafür werden nun in der Tat verschiedene Umstände wirksam sein können. Da es sich um recht hohe Verdünnungen handelt, wollen wir in unseren weiteren Betrachtungen zunächst von der Wechselwirkung verschiedener Teilchen miteinander absehen und in erster Näherung nur die Verhältnisse des Einzelteilchens und seiner unmittelbaren Umgebung behandeln. Jede Hemmung der Ausbreitung der Gegenionen (H^+), wodurch dieselben in der Nähe der ionogenen Orte der Teilchenoberfläche eine relative Häufung erfahren, wird notwendig vor allem die obige Reaktion II begünstigen. Das polyvalente Kolloidion kann schon infolge seines elektrischen Feldes der gleichmäßigen Verteilung der Gegenionen im Medium entgegenwirken. Ein Zurückbleiben von α im Vergleich mit einer molekulardispersen einbasischen Säure der gleichen Konstitution wird die Folge sein. Dazu kommen noch unzweifelhaft beträchtliche Einflüsse der Teilchengestalt. Wir müssen in unserem Falle in Übereinstimmung mit den insbesondere von H. Mark (17) und seiner Schule systematisch entwickelten neueren Vorstellungen annehmen, daß es sich auch hier nicht um starre, sondern biegsame Fadenmoleküle handelt, deren Bewegung um eine mittlere Schleifengestalt pendeln wird. Dadurch wird es in deren Wirkungsraum einerseits zu einer gesteigerten elektrostatischen Feldwirkung auf die Gegenionen, anderseits zu einer sterischen Behinderung derselben, einer Abschirmung ihrer Ausbreitung über das Medium, kommen. In diesem Sinne wäre der starke Einfluß des Solabbaues auf die α-Werte zu verstehen. Dieser ändert nicht die absolute Zahl der ionogenen Gruppen, wohl aber reduziert er infolge

Verkürzung der mittleren Teilchenlänge alle sterischen Effekte im Wirkungsraum des Einzelteilchens. Die Folge ist der beobachtete Anstieg der α-Werte mit fortschreitendem Abbau der Sole.

Die im Gange der α-Werte und deren Abhängigkeit von Konzentration und Abbaugrad der azoiden Sole zutage tretenden Änderungen müssen sich auch in den durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz mit α verbundenen Werten der klassischen Dissoziationskonstanten K_c wiederspiegeln. So werden mit den Verschiedenheiten der einerseits aus Λ_c/Λ_0, anderseits aus a_H/c_H entnommenen Dissoziationsgrade auch die Unterschiede der daraus abgeleiteten Konstanten K_c sich bei fortschreitendem Solabbau vermindern und schließlich praktisch verschwinden. Ferner werden mit fortschreitendem Abbau konform den Dissoziationsgraden auch die K_c-Werte zunehmen. In jenem Verdünnungsbereich, in welchem die α-Werte aus den angeführten Gründen nicht erheblich mit der Verdünnung wachsen, also zur Konstanz tendieren, muß sich der Charakter der Ostwald'schen Beziehung $K_c = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\right) \cdot c$, wie schon in den vorangehenden Mitteilungen dieser Reihe (18) ausgeführt wurde, grundsätzlich verschieben. Wird der obige Klammerausdruck schließlich zur Konstanten B', deren $\log B' = B$ wieder eine Konstante darstellt, dann geht die Gleichung logarithmiert in die Gerade $\log K_c = B + \log c$ über. Die Fig. 3, welche die Logarithmen der entsprechenden Größen als Koordinaten enthält, zeigt mit guter Annäherung den Parallelismus der nahe linearen Kurven, die erwartete Neigung von 45° und den Anstieg der B-Werte mit wachsendem Abbau der Sole. Eine nähere Erörterung der hier berührten Probleme der Dissoziationskonstanten wird anläßlich der Wiedergabe einer umfassenderen vergleichenden Untersuchung[3]) bei anderer Gelegenheit folgen. Da beim Alginsäuresol zum Unterschied vom G. a.-Sol höhere Konzentrationen nicht erreicht wurden, konnte hier auch eine Prüfung des Verhaltens von K_c in einem Gebiete stärkerer Vernetzung der Teilchen miteinander nicht erfolgen.

Im Prinzip scheinbar einfacher — wegen des Wegfalles des Dissoziationsgleichgewichtes der Azidoiden — würden die Verhältnisse bei den streng neutralisierten Alginatsolen liegen. In Wirklichkeit sind die letzteren aus anderen Gründen elektrochemisch nicht unmittelbar mit den azidoiden Solen vergleichbar. Denn bei den versalzten Solen ist jede Uronsäuregruppe ionisch, der vorgegebene Abstand der Gruppen im Molekül beträgt 5,5 Å und die Beziehung zu den Gegenionen im Felde des Kolloidions beruht hier auf einer streng elektrostatischen, interionischen Wechselwirkung. Wohl findet sich auch beim Alginat unseres höchst viskosen Soles IX die Neigung zu einem konstanten, erheblich unter 1 gelegenen Grenzwert des Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ mit der Verdünnung, der je nach der angenommenen Beweglichkeit des Alginations $\nu = 60$—70 zwischen 0,73—0,66 schwankte. Dieser Grenzwert für das f_λ steigt für das mehr abgebaute Sol IV auf 0,93—0,80 an, um für das gekochte Sol nahe 1 zu werden. Es kann also auch kein Zweifel bestehen, daß beim Alginatsol eine elektrochemische Abhängigkeit von der Länge der Einzelteilchen besteht.

Um zunächst ein gewisses Bild von der elektrostatischen Feldwirkung der Kolloidionen im Alginatsol zu gewinnen, kann man die folgende, ganz approximative Betrachtung anstellen. Berechnen wir uns in einem 1—1wertigen Elektrolyten den mittleren Abstand der Ionen gleichen Vorzeichens für verschiedene Konzentrationen und tragen wir uns die Abhängigkeit der bekannten mittleren Aktivitätskoeffizienten dieser Ionen auf, so bekommen wir die folgende Kurve (Fig. 7), für welche die Daten am KCl von Th. Shedlovsky und D. A. Mc Innes (19) zugrundegelegt wurden. Eine Extrapolation dieser Kurve, welche die sekundären Dehydratations- und D. K.-Effekte in höheren Salzkonzentrationen bewußt außer acht läßt, würde für einen Abstand der Ionenwerte gleicher Ladung von 5,5 Å, wie in unserem Alginatsol IX, ein $f_a \approx 0{,}45$ ergeben, während wir 0,73—0,66 für den sicher niedrigeren Leit-

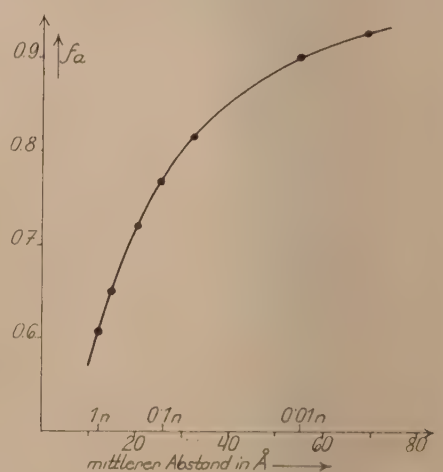


Fig. 7

[3]) Von Wo. Pauli und W. Hoff.

fähigkeitskoeffizienten f_λ finden. Wir dürfen daraus bei aller Vorsicht den negativen Schluß ziehen, daß eine Anhäufung der Gegenionen in der Umgebung des Kolloidions, die etwa derjenigen in entsprechend hochkonzentrierten Salzlösungen ganz adäquat wäre, nicht stattfindet. Der gefundene Aktivitätskoeffizient würde bestenfalls einer 0,1—0,05 n KCl-Lösung oder einem Abstand von etwa 30 Å der Ionen gleicher Ladung entsprechen. In Wirklichkeit wird dieser Abstand, da für unser Sol nur die kleineren Leitfähigkeitskoeffizienten zur Verfügung stehen, erheblich größer, etwa um 40 Å einzusetzen sein, und die Häufung der Gegenionen eher einer nur $2 \cdot 10^{-2}$ n Lösung korrespondieren.

Wir dürfen demnach aussagen, daß wohl auch in hoher Verdünnung eine Anhäufung der Gegenionen um die Kolloidionen des hochviskosen Alginatsols fortbesteht. Diese Feldwirkung läßt sich jedoch anscheinend nicht quantitativ mit dem geringen Abstande der ionogenen Orte am Teilchen in Zusammenhang bringen. In gleichem Sinne wäre ferner die Tatsache zu verwerten, daß im schwächer viskosen Sol IV mit den kleineren Teilchen der Grenzwert des Leitfähigkeitskoeffizienten sich schon sehr 1 nähert. Hier sind die Teilchen noch groß genug, um eine beträchtliche Zahl von Monoseresten, also Uronsäuregruppen, im Abstande 5,5 Å zu enthalten, deren direkte Feldwirkung nahe der Teilchenoberfläche nicht erheblich verschieden von derjenigen des Sols IX sein sollte. In Wirklichkeit besteht ein außerordentlicher Unterschied des Grenzkoeffizienten, welcher sich bei Alginatsol IV schon 1 nähert, um diesen Wert bei Alginatsol IX (gekocht) praktisch zu erreichen. Demnach spricht alle Wahrscheinlichkeit dafür, daß die elektrostatischen, interionischen Kräfte allein, trotz der gegenseitigen Nähe der anionischen Gruppen im Alginatsol, für den Effekt auf f_λ (oder f_a) in hoher Verdünnung nicht ausreichen und dieser durch eine sterische Behinderung der Gegenionenausbreitung über das Medium eine entsprechende Verstärkung erfahren muß. Damit erklärt sich einerseits die außerordentliche Abhängigkeit der Abweichungskoeffizienten vom Grade des Solabbaues, anderseits steht dieses Verhalten in bester Übereinstimmung mit den Erfahrungen an den azidoiden Solen. Bei diesen treten jedenfalls infolge der größeren Abstände der ionogenen Gruppen die primären elektrostatischen Wechselwirkungen gegenüber sterischen Blockierungseffekten auf die Gegenionenstreuung stark zurück.

Zum Schluß seien noch in der Frage der Viskosität unserer Sole einige Hinweise den bereits knapp zusammengefaßten Beobachtungen ergänzend hinzugefügt. Entscheidend erweist sich für die η-Werte im Sinne von Staudinger (20) die lineare Gestalt der Teilchen und ferner ihre freie Ladung. Die Rolle der ersteren tritt ja in unserem Falle beim Einfluß des Abbaues der Sole auf η stark hervor. Letztere zeigt sich im Anstieg von η_{sp}/c_H mit der Verdünnung und in der starken Viskositätserhöhung beim Übergang vom azidoiden zum entsprechenden Alginat-Sol. Für das Verständnis des Ladungseinflusses auf die Viskosität unserer Sole scheidet der, entgegen M. v. Smoluchowski's eigener Warnung[4]) vor der Anwendung auf Fälle ähnlicher Art, von einzelnen Autoren herangezogene „elektroviskose Effekt" praktisch aus. Auch die Annahme Staudinger's, daß für die Viskositätserhöhung die Schwarmbildung der Gegenionen um die Kolloidionen bestimmend sei, kann nicht befriedigen. Den Gegenionen kann dabei weder eine reelle unmittelbare Viskositätsvermehrung in nennenswertem Maße zukommen, noch vermögen sie in der Konzentration, in welcher sie in der nächsten Umgebung des Kolloidteilchens bestenfalls in unseren Verdünnungen gehäuft sind, einen merklichen mechanischen Effekt auf die Bewegungen des Einzelteilchens im Sinne einer „Festlegung" (Staudinger) desselben auszuüben.

Der viskosimetrische Effekt der Erhöhung der freien Teilchenladung kann unseres Erachtens nur eine durch die ionischen Gruppen des Fadenmoleküls elektrostatisch hervorgerufene Streckung und Versteifung desselben sein, welche dessen Flexibilität stark hemmt. In gleichem Sinne wird auch die eine gesteigerte Ionisation begleitende Hydratationsvermehrung an der Teilchenoberfläche wirken. Es kommt dann auf der einen Seite zur erhöhten Reibung infolge der Teilchenstreckung, auf der anderen jedoch zu einer Verringerung der sterischen Blockierungseffekte auf die Gegenionen, wie sie, ähnlich einer intramizellaren Wasserblockierung, mit der Schleifen-Knäuelbildung des Einzelteilchens zusammenhängt. In der Tat erwiesen sich auch diese sterischen Behinderungen, wie ausgeführt, bei den als flexibler anzunehmenden azidoiden Solen viel stärker ausgeprägt als bei den korrespondieren-

[4]) M. v. Smoluchowski bezog sich dabei ausdrücklich auf die damals bekannten Beobachtungen von Wo. Pauli an Eiweißsolen, die mittels Säure oder Lauge versalzt waren und lehnte die Übertragung seines „quasiviskosen" Effektes auf lyophile Sole ab (Kolloid-Z. **18**, 190, 1916).

den Alginatsolen. In diesem Zusammenhang wäre auch der Alginatsole mit dem großvolumigen Pyramidon als Gegenion (Tab. XI, Fig. 6) zu gedenken, welche eine gegenüber dem Na-Alginatsol deutlich erhöhte reine Solviskosität aufweisen. Dafür wäre die geringere Inaktivität des großvolumigen, nicht stärker polarisierbaren Kations und die entsprechende Vermehrung der freien Teilchenladung und Hydratation mit der zugehörigen Steigerung der Starrheit und mittleren linearen Ausdehnung des Teilchens verantwortlich zu machen. Bemerkenswert ist hier noch, daß eine über die Neutralisation auf das Vielfache hinausgehende Pyramidonzugabe keine Änderung der reinen Alginatsolreibung bewirkt (Fig. 6), also eine zusätzliche versteifende oder die Teilchenbeweglichkeit hemmende Wirkung durch die Schwarmverdichtung selbst so großvolumiger Molekel nicht erkennbar wird. Das Pyramidon erscheint für eine solche Prüfung besonders geeignet. Infolge seiner geringen Basenstärke, wozu noch die Pufferwirkung durch das Pyramidonalginat kommt, bewirkt es in weitem Bereich keinen merklichen Ladungsverlust der Teilchen durch verstärkte Gegenioneninaktivierung, wie dies etwa bei Laugen- oder NaCl-Zusatz zum Na-Alginatsol der Fall ist. In dem langen horizontalen Kurvenast der Fig. 6 kommen diese Verhältnisse deutlich zum Ausdruck.

Die Größe des Molekulargewichtes M eines Alginsäuresolteilchens muß wohl einstweilen offen bleiben. An der starken Variation desselben, abhängig von der Bereitungsweise, ist nicht zu zweifeln. Ein Versuch von Heen (loc. cit.), an seinem Präparate nach der Viskositätsgleichung Staudinger's M abzuleiten, führte zu einem Werte etwa 15000, entsprechend einem Polymerisationsgrad von etwa 80 Glykuronsäureresten. Dieser vorläufige, von Heen selbst als unsicher bezeichnete Wert würde uns, zusammengehalten mit den markanten Eigenschaften unserer Sole, für dieselben viel zu niedrig erscheinen.

Sämtlichen hier vorgebrachten Betrachtungen liegt die Auffassung zu Grunde, daß die Solteilchen der Alginatsäuresole aus einfachen, unverzweigten Molekülketten bestehen. Diese Vorstellung ist mit allen Erfahrungen in befriedigender Übereinstimmung. Doch soll damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, daß auch Andeutungen einer Zweigbildung bestehen, die sich im Gesamtbilde der Erscheinungen nicht besonders bemerkbar macht.

Zusammenfassung.

1. Es werden durch Elektrodialyse und Elektrodekantation hochgereinigte Alginsäuresole bereitet und ähnlich wie in den vorausgegangenen Mitteilungen über Pflanzengummisole mittels vergleichender, elektrochemischer Messungen sowie mittels viskosimetrischer Bestimmungen sowohl als azidoide wie als neutralisierte Alginatsole näher gekennzeichnet. Der Einfluß schonender wie auch eingreifender Darstellung der Alginsäuresole läßt sich dabei feststellen und scheint sich auch im ersteren Falle durch das Bestehen einer hydratisierten Form mit ($C_6H_{10}O_7$) als Kettenglied mit dem Säureäquivalent S* = 194 zu manifestieren. Die Bestimmung von S* erfolgt am besten mittels konduktometrischer Titration.

2. Die bisher bei einer Reihe von verschiedenen Kolloidelektrolyten von polyvalentem Charakter gefundene Beziehung $f_\lambda < f_a$, die auch für die aus Leitfähigkeits- bzw. Aktivitätsmessungen azidoider Sole abgeleiteten Dissoziationsgrade α gilt, trifft auch beim Alginsäuresol zu. Sie reicht in die höchsten erreichbaren Verdünnungen desselben. Beim Abbau der Sole durch Kochen stellt sich die den typischen verdünnten 1—1 wertigen Elektrolyten korrespondierende Relation ($f_\lambda \approx f_a$) ein.

3. Die Dissoziationsgrade der azidoiden Sole streben mit steigender Verdünnung einem konstanten Werte zu, ein Verhalten, welches sich, ähnlich gewissen Pflanzengummisolen, in dem starken Abfall der abgeleiteten klassischen Dissoziationskonstanten bei sinkender Konzentration ausprägt. Die Bedeutung einer sterischen Behinderung der Gegenionenausbreitung infolge gesteigerten Wirkungsraumes der Einzelteilchen wird erörtert. Dem entspricht es auch, daß diese Effekte mit zunehmendem Abbau der Teilchen stark abnehmen.

4. Eine analoge Betrachtungsweise — elektrostatische Feldwirkung, gesteigert durch sterische Gegenionenblockierung — gilt auch für die aus den azidoiden Solen bereiteten Alginatsole sowohl hinsichtlich der Neigung zur Konstanz der mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten als auch betreffend den Einfluß des Solabbaues auf deren Grenzwert.

5. Der Übergang vom azidoiden zum versalzten Alginatsol führt, infolge elektrostatischer, innermolekularer Abstoßung und gesteigerter Hydratation, zur Abnahme der Flexibilität und vermehrten Versteifung des Linearkolloides und damit zur Zunahme der Viskosität. Durch Anwendung großvolumiger Gegenionen wie Pyramidon wird dieses Verhalten des Alginatsols — entsprechend deren herabgesetzten Inaktivierung — beträchtlich gesteigert.

6. Aus dem Gange der Dissoziationsgrade mit der Verdünnung der azidoiden Sole ergibt sich die erwartungsgemäße lineare Abhängigkeit der logarithmischen Werte von Dissoziationskonstanten und Konzentration voneinander.

Zum Schlusse erlaubt sich der eine von uns (Dr. L. Sternbach), der Feliks Wiślicki-Stiftung für die Gewährung eines Auslandsstipendiums seinen ergebensten Dank auszusprechen.

Schrifttum.

1. H. Colin und P. Ricard, Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 1392 (1930).
2. W. L. Nelson und L. H. Cretcher, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1914 (1929).
3. Th. Dillon und A. Mc Guinness, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **20** (N. S.), 129 (1931).
4. G. Lunde, Angew. Chem. **36**, 731—742 (1937); G. Lunde, E. Heen, E. Öy, Kolloid-Z. **83**, 196 (1938); H. Kringstad und G. Lunde, ebenda S. 202; E. Heen, ebenda S. 204.

5. E. Schmidt und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2037 (1934); **69**, 366 (1936).
6. Wo. Pauli, J., und St. Szper, Kolloid-Z. **82**, 335 (1938).
7. Wo. Pauli und L. Palmrich, Kolloid-Z. **79**, 63 (1937).
8. Wo. Pauli und Palmrich, Kolloid-Z. **79**, 69 (1937); siehe auch die folgende Mitteilung von Wo. Pauli und L. Sternbach.
9. V. C. Barry und Th. Dillon, Sci. Proc. roy. Dublin soc. **21** (N. S.), 285 (1936).
10. K. H. Meyer und H. Mark, Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).
11. V. C. Barry, Th. Dillon, O'Muineacháin, Sci. Proc. roy. **21** (N. S.) 289 (1936).
12. Pauli-Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929).
13. E. Heen, Kolloid-Z. **83**, 204 (1938).
14. Pauli-Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden 1933); J. Frisch, Wo. Pauli, E. Valkó, Biochem. Z. **164**, 401 (1925); K. Manabe und J. Matula, ebenda **52**, 369 (1913).
15. Wo. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 86.
16. Wo. Pauli und P. Szarvas, Kolloid-Z. **84**, 179 (1938).
17. Zusammenfassungen bei E. Guth und H. Mark, Erg. exakt. Naturwiss. **12**, 115 (1933); F. Eirich und H. Mark, ebenda **15**, 1 (1936).
18. Vgl. noch Wo. Pauli, W. Kölbl und Ad. Linsker, Kolloid-Z. **79**, 273 (1937); Wo. Pauli, J. und St. Szper, loc. cit. (6).
19. Th. Shedlovsky und D. A. Mc Innes, J. Amer. chem. Soc. **59**, 503 (1937).
20. H. Staudinger, Die neuere Entwicklung der organischen Kolloidchemie. IX. Intern. Kongr. (Madrid 1934); Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935); Übersichten.

Über die Peptisation von Aluminiumoxydhydrat durch Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure.

Von Fritz Pavelka.

(Aus dem chem. Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack, A. G., Wien.)

(Eingegangen am 5. August 1938.)

Gelegentlich von Aluminiumbestimmungen in borsäurehaltigen Lösungen sind Beobachtungen über ein interessantes Verhalten des Aluminiumoxydhydrates gegenüber Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure gemacht worden, deren Verfolgung zu den im nachstehenden dargelegten Ergebnissen geführt hat. Wir wollen uns dabei zunächst auf die Beschreibung des kolloidchemischen Phänomens beschränken. Seine Bedeutung für die technologische Auswertung von Deckschichteigenschaften („Passivierungserscheinungen") des Aluminiums soll später in anderem Zusammenhang erörtert werden.

Versetzt man Aluminiumion in einer Lösung, die z. B. 4 g kristallisierte Borsäure auf 100 ccm enthält, mit überschüssigem Ammoniak, so bleibt die Lösung klar oder sie klärt sich beim Erwärmen, wenn der Ammoniaküberschuß klein war. In jenen Fällen, bei denen die Lösung des Niederschlages erst durch Erwärmen erfolgt, ist der Vorgang mit der Temperatur reversibel: der Niederschlag bildet sich durch Abkühlung wieder zurück. Ebenso trübt sich eine Lösung, die durch Erhitzen sich geklärt hat, durch minutenlanges Kochen.

Zur quantitativen Beschreibung des Vorganges wurde zunächst versucht, durch Fällung und Filtration bei einer vorgegebenen Temperatur das ungelöst gebliebene Aluminiumoxydhydrat zu bestimmen. Dieses Verfahren war aber, wie leicht einzusehen, kompliziert und sehr zeitraubend. Obwohl die erhaltenen Kurven einen außerordentlich glatten Verlauf zeigten, wollten wir diesen jedoch kein großes Gewicht beimessen, da insbesondere infolge der verschiedenen Dispersitätsgrade der durch Variation der Temperatur erhaltenen Proben eine gleiche Arbeitszeit nicht einzuhalten war, die bei der Eigenart der sich abspielenden Vorgänge nicht ohne Einfluß bleiben konnte.

Nach Durchführung einer Reihe von Vorversuchen entschlossen wir uns, die Veränderungen des Dispersitätsgrades auf lichtelektrischem Wege mit Hilfe einer Photozelle zu messen. Die dabei verwendete Apparatur war folgende: In einem Kasten A befand sich eine seidenmattierte Glühlampe von 150 Watt. Durch eine Reihe von Blenden (B) wurde ein genügend paralleles Lichtbündel erzielt, das nach dem Durchgang durch die Küvette C und ein zweites Blendenrohr D die Photozelle E trifft. Diese war eine Selensperrschichtzelle (S.A.F.) von 30 mm Durchmesser. Als Anzeigeinstrument diente ein Mikroamperemeter für 120 μA und einem Widerstand von 2080 Ohm. Da die Küvette auch zum Sieden erhitzt werden mußte, war der Wärmeeinfluß auf die Photozelle auszuschalten. Durch die Abführung der Brennergase nach der Seite durch eine Asbestrinne und genügende Distanzierung sind wir dieser Anforderung ohne die Anbringung von durch ihre Adsorption immer unangenehmen Küvetten in ausreichendem Maße

gerecht geworden. Die ganze Apparatur war stabil auf einer optischen Bank montiert. Als billige heizbare Küvetten verwendeten wir in diesem Falle Rundkolben von 100 ccm, die auf gegenüberliegenden Seiten auf eine bestimmte Dicke abgeplattet waren. Die kleinen Differenzen der Null-Lage wurden durch Verschieben der Lichtquelle korrigiert.

Die Konzentration der verwendeten Lösungen wurde nach dem Ergebnis von Vorversuchen so gewählt, daß der interessante Bereich leicht bestrichen werden konnte. Es wurden verwendet:

Aluminium-Ammoniumsulfat-Lösung:

1 ccm = 8,375 mg Al_2O_3
= 4,441 mg Al.

Lösung von reinster kristallisierter Borsäure.
14 n Ammoniaklösung.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß die Küvette mit destilliertem Wasser gefüllt, die Durchleuchtungslampe eingeschaltet und die Null-Lage durch Justierung der Küvette und durch Verschiebung der Lichtquelle eingestellt wurde. Dann wurde die Küvette in eine Saugflasche entleert und die Lösungen in der angegebenen Menge und Reihenfolge gemischt. Destilliertes Wasser wurde, wenn nicht anders angegeben, soviel zugefügt, daß das Gesamtvolumen 100 ccm betrug. Die Temperatur wurde an einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer, das gleichzeitig als Rührer diente, abgelesen. Die Erhitzung erfolgte mit einer kleinen Gasflamme, die während der Messung selbst immer entfernt wurde. Durch Ablesung der Zeit verschafften wir uns die Gewähr, daß der Temperaturanstieg immer in gleicher Weise erfolgte; bis zum beginnenden Sieden waren ungefähr 15 Minuten nötig.

Was die Reproduzierbarkeit der Messungen anbelangt, so stimmten Wiederholungen ein und derselben Versuche meist so gut überein, daß die Kurven zur Deckung gebracht werden konnten. Die größten festgestellten Differenzen lagen bei ungefähr 3 Proz., ein Betrag, der die erzielten Ergebnisse aber in keiner Weise beeinträchtigt.

Im nachfolgenden seien nun die Ergebnisse unserer Versuche zusammengefaßt.

Zunächst sei das Verhalten des Aluminiumoxydhydrates gezeigt. Es wurden:

10 ccm Aluminiumlösung
0 ccm Borsäurelösung
84 ccm dest. Wasser
mit 6 ccm Ammoniaklösung

gefällt und sofort mit der Aufnahme der Temperaturkurve begonnen. Man ersieht aus der Kurve 7a in Fig. 2, daß die Ausfällung zunächst in hochdisperser Form erfolgt, eine gelinde Erwärmung ist diesem Zustande noch förderlich, bis bei 45° C praktisch die Lichtdurchlässigkeit des reinen Wassers vorliegt. Dann setzt die Hitzekoagulation ein, erreicht ihren höchsten Grad zwischen 60 und 70° und nähert sich dann bis zum Siedepunkt asymptotisch ihrem Ende. Läßt man dann abkühlen, so geht (im Laufe mehrerer Stunden) die Koagulation, wie nicht anders zu erwarten, noch um einen kleinen Betrag weiter (Kurve 7b in Fig. 2). Um sie später zum Vergleich heranziehen zu können, sei noch die Kurve der Alterung als Funktion der Zeit bei Zimmertemperatur hier hinzugefügt (7c in Fig. 2). Die Koagulation erfolgt zunächst langsam, um dann zwischen 90 und 180 Minuten ihrem Endpunkt zuzustreben.

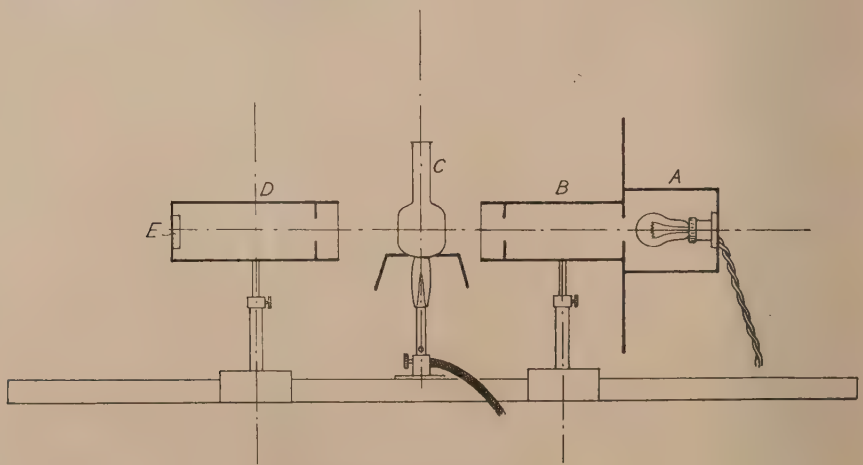


Fig. 1 (Erklärung siehe Text).

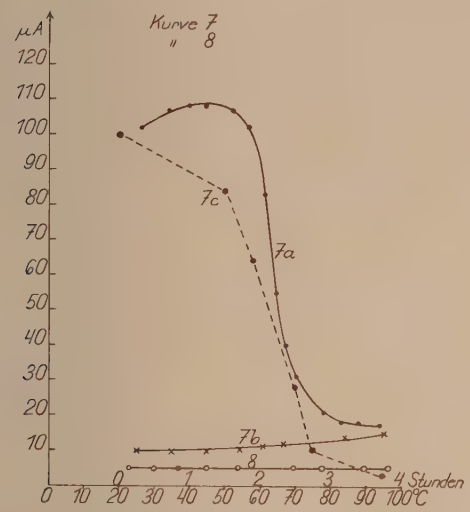


Fig. 2

Jedenfalls kann eine Zeit von mindestens 4 Stunden für die spontane Koagulation als ausreichend angesehen werden.

Läßt man wie oben hergestelltes Aluminiumoxydhydrat durch 900 Stunden in seiner Fällungsflüssigkeit altern, so erhält man ein Produkt, das durch Erhitzung bis zum Siedepunkt nicht mehr verändert wird. Die betreffende Kurve verläuft vollkommen parallel zur Abszisse (Kurve 8 in Fig. 2).

Der Einfluß eines veränderlichen Ammoniakgehaltes wurde wie folgt festgehalten (die Mengenverhältnisse sind so gewählt, daß gerade das Gebiet der größten Beeinflussung durchschritten wird). Es wurden 10 ccm Aluminiumlösung (0,005 Äquivalente) mit 50 ccm Borsäurelösung (0,005 Äquivalente) und soviel Wasser gemischt, daß das Endvolumen (einschließlich Ammoniak) 100 ccm betrug, in die Küvette gebracht. Hier wurden 1, 2, 4, 6 ccm (0,014, 0,028, 0,056, 0,084 Äquivalente) der Ammoniaklösung zugefügt und sofort mit der Aufnahme der Temperaturkurve begonnen. Das Ergebnis zeigt Fig. 3.

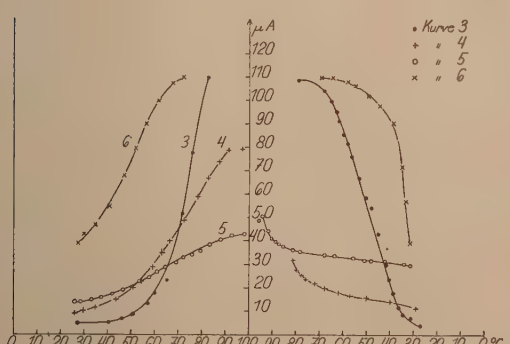


Fig. 3

Vor allem erkennen wir einen grundlegenden Unterschied. Während die normale Fällung bei Abwesenheit von Borsäure zunächst sehr dispers ist und erst durch das Erhitzen koaguliert wird, erhalten wir bei Gegenwart einer dem Aluminium äquivalenten Menge Borsäure sofort ein koaguliertes Produkt. Bis zu 0,056 Äquivalenten der Ammoniaklösung ist die Koagulation praktisch maximal, nimmt bei der Steigerung des Ammoniakgehaltes etwas ab. Beim Erwärmen wird das Ammoniumoxydhydrat dispergiert, um so mehr, je mehr Ammoniak zugegen ist. Bei 0,056 Äquivalenten in 100 ccm wird der Siedepunkt der Lösung nicht mehr erreicht, die vollständige Auflösung tritt schon bei 82° ein, bei 0,084 Äquivalenten bei 72°. Steigert man den Ammoniakgehalt noch weiter auf 0,114 bzw. 0,182 Äquivalente je 100 ccm, so ist vielleicht bei niederen Temperaturen eine Tendenz zur Erhöhung des Peptisationsgrades zu erkennen, aber die Werte konvergieren gegen einen Punkt (6d in Fig. 3 zeigt den für 0,182 Äquivalente, die anderen Kurven liegen zwischen 6 und 6d). Daß sich die Kurven 3—5 überschneiden (dieses Verhalten ließ sich des öfteren im wesentlichen reproduzieren), könnte seine Erklärung darin finden; daß zunächst der aussalzende Einfluß der vergrößerten Ammoniakdosen überwiegt bis zu jenem Punkt, wo bereits in der Kälte die Peptisation einsetzt.

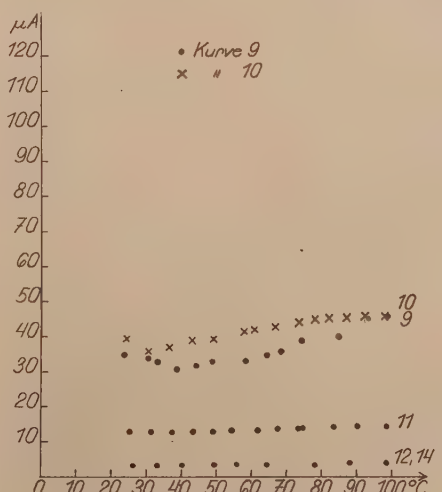


Fig. 4

In der rechten Hälfte der Fig. 3 wurden die Messungen bei fallender Temperatur eingetragen. Man sieht die angenäherte Symmetrie des Vorganges. Trotzdem die Abkühlung viel langsamer erfolgte (im Durchschnitt 2 Stunden), ist die Wiederkoagulation noch immer etwas verzögert und man erhält, wenn die beiden Kurven auf die gleiche Seite gezeichnet werden, wie z. B. in Fig. 5 und 6, eine Art Hysteresisschleife.

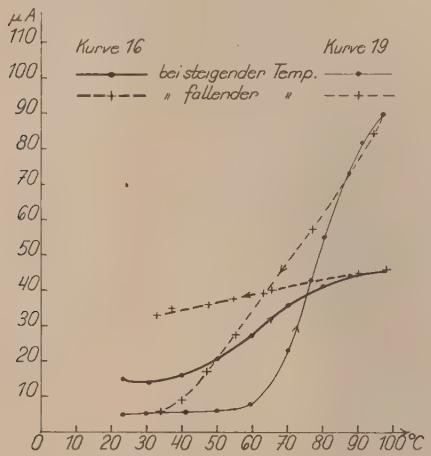


Fig. 5

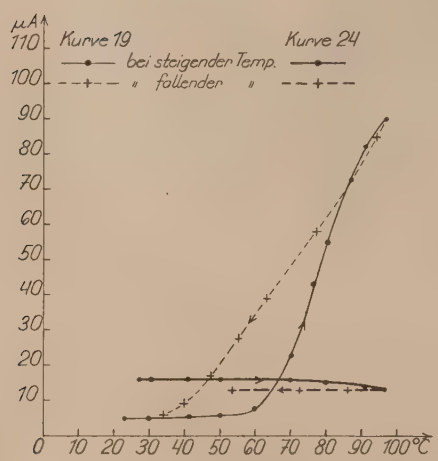


Fig. 6

Es ist nun die Frage zu beantworten, welche Umstände die temperaturabhängige Peptisierbarkeit des Aluminiumoxydhydrates bedingen. Diesem Zwecke dienten die folgenden Versuchsreihen:

Je 10 ccm Aluminiumlösung (0,05 Äquivalente) wurden mit soviel dest. Wasser versetzt, daß Aluminiumlösung + Ammoniaklösung + Borsäure + Wasser = 100 ccm ergab, dann mit 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 ccm (0,007, 0,014, 0,028, 0,056, 0,084, 0,112 Äquivalente) Ammoniaklösung versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur altern gelassen (Kurven 9, 10, 11, 12, 13, 14). Nach dieser Zeit ist 9 am voluminösesten und gallertartig durchscheinend; diese Eigenschaften nehmen bis 11 ab, 12 beginnt opak zu werden, das Niederschlagsvolumen ist ca. nur die Hälfte von 9, bis in 14 ein dichter opaker Niederschlag vorliegt (es muß erwähnt werden, daß im Zeitpunkt der Fällung die Reihung gerade umgekehrt war). Nach der Alterungszeit wurde die Fällung in die Küvette gebracht und 50 ccm der Borsäurelösung (0,005 Äquivalente) zugegeben und dann mit dem Erhitzen begonnen.

Das Ergebnis zeigen die Kurven der Fig. 4. Steigender Ammoniakgehalt bewirkt stärkere Koagulation, und wir finden die bei der Besprechung der Fig. 3 vorgebrachte Meinung bestätigt. Die Kurven 9 und 10 zeigen ein leichtes Ansteigen mit der Temperatur. Wir wollen hier nur festhalten, daß dies die beiden Präparate mit dem größten Dispersitätsgrad sind und wollen in anderem Zusammenhange später darauf zurückkommen.

Damit ist der Schluß gerechtfertigt, daß es für die Peptisierbarkeit des Aluminiumoxydhydrates wesentlich ist, daß die Borsäure bei der Bildung desselben anwesend ist. Daß auch eine bestimmte, minimale Menge Borsäure vorhanden sein muß, soll in folgendem gezeigt werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Alterung nach der Fällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Borsäure vorgenommen (dies entspricht den Bedingungen bei Fig. 3, jedoch mit Alterung). Nach 16stündigem Stehen sind alle Niederschläge gallertartig durchscheinend, jedoch nimmt die Niederschlagsmenge mit steigendem Ammoniakgehalt von 17 nach 19 ab.

Kurve 16 10 ccm Al.lösg. 1,0 ccm NH_4OH 50 ccm $B(OH)_3$
Kurve 17 10 ccm Al.lösg. 2,0 ccm NH_4OH 50 ccm $B(OH)_3$
Kurve 18 10 ccm Al.lösg. 4,0 ccm NH_4OH 50 ccm $B(OH)_3$
Kurve 19 10 ccm Al.lösg. 8,0 ccm NH_4OH 50 ccm $B(OH)_3$

Kurve 16, Fig. 5, deckt sich mit Kurve 5, bei niedrigem Ammoniakgehalt ist eine Alterung, bei Gegenwart von Borsäure im Gegensatz zur borsäurefreien Lösung (Fig. 2, Kurve 8) nicht eingetreten. Bei hohem Ammoniakgehalt (Kurve 9, Fig. 5) wird die Kurve um Bedeutendes nach rechts gerückt, der Temperatureinfluß macht sich erst bei 60° geltend (gegenüber 30° Fig. 3, Kurve 6). (Die Kurven 17 und 18 liegen zwischen den gezeichneten.)

Während die Kurven 6 und 19 die Endpunkte der Alterung bei variablem Ammoniakgehalt (1 ccm und 8 ccm) darstellen, sollen jetzt die Bedingungen der Kurve 19 festgehalten werden, jedoch der $B(OH)_3$-Gehalt schrittweise herabgesetzt werden. Wir wollen in Fig. 6 wieder nur die Extreme zeigen.

Kurve 19 10 ccm Al. 8,0 ccm NH_4OH 50 ccm $B(OH)_3$
Kurve 24 10 ccm Al. 8,0 ccm NH_4OH 10 ccm $B(OH)_3$

Wir sehen nun deutlich (Fig. 6, Kurve 19 und 24), daß eine Verringerung der bei Bildung des Aluminiumoxydhydrates anwesenden Borsäurekonzentration zu einer fortschreitenden Eliminierung der Temperaturempfindlichkeit des Niederschlages führt, bis sie bei 10 ccm Borsäurelösung (0,001 Äquivalente—100 ccm) schon eliminiert erscheint (Kurve 24).

Es soll nun im folgenden bei der höchsten verwendeten Ammoniakkonzentration (aus Fig. 3 0,112 Äquivalente/100 ccm) die Borsäuremenge variiert werden, und zwar:

50 ccm = 0,005 Äquiv. 0,005 Äquiv. Al. Kurve 20, Fig. 7
25 ccm = 0,0025 Äquiv. 0,005 Äquiv. Al. Kurve 21,
17 ccm = 0,0017 Äquiv. 0,005 Äquiv. Al. Kurve 23,
10 ccm = 0,001 Äquiv. 0,005 Äquiv. Al. Kurve 22.

Diese Kurvenschar beschreibt das Wesentliche des Vorganges. Bei 0,001 Äquiv. Borsäure/100 ccm (Kurve 22) erhalten wir eine Kurve, die sich mit dem Leerversuch (Kurve 7a in Fig. 2) ganz vorzüglich deckt; diese Konzentration wirkt noch gar nicht. Wird die Borsäurekonzentration erhöht, tritt bei niederen Temperaturen eine zu erwartende Zunahme der Koagulation auf, das Maximum der Peptisation verschiebt sich nach höheren Temperaturen (von 50 auf 70°), dann tritt offenbar Hitzekoagulation ein (siehe dazu den rechten Teil des Diagrammes, der die Kurven bei fallender Temperatur zeigt). Bei 0,005 Äquivalente wird eine vollständige Lösung erzielt; diese Lösung ist bis zum Siedepunkt beständig und der Vorgang ist reversibel, wie wir dies schon früher gesehen haben.

Aus dem hier vorgelegten Material ergibt sich als Ursache für das abnormale Verhalten des Aluminiumoxydhydrates das Bestehen einer bestimmten Borsäurekonzentration bei der Fällung. Nachher zugesetzte Borsäure ist praktisch wirkungslos. Bei hochdispersen Fällungen läßt sich wohl ein kleiner Einfluß feststellen, wie dies in Kurve 9 und 10, Fig. 4, der Fall ist.

Tatsächlich absorbiert das Aluminiumoxydhydrat bei Fällung in borsäurehaltiger Lösung nicht unbeträchtliche Mengen Borsäure. Nachfolgende Tabelle und Fig. 8 geben die Verhältnisse in dem untersuchten Bereich wieder:

Nr.	Al. vorhanden als Al_2O_3	ccm n/1 H_3BO_3	B_2O_3 zurückgehalten
25	83,75 mg	5	0,0011 g
26	83,75 mg	10	0,0023 g
27	83,75 mg	20	0,0054 g
28	83,75 mg	40	0,0162 g
29	83,75 mg	80	0,0303 g

Die Borsäureaufnahme gehorcht also, wie man sieht, der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme.

Es mußte nun interessant sein, zu untersuchen, wie sich im gleichen Zusammenhang die Borsäure bei Gegenwart von Alkoholen bzw. Polyalkoholen verhält, das heißt unter Ermöglichung der allgemein angenommenen Esterbildung. Diese erscheint uns nach einer Reihe verschiedenartiger Untersuchungen nicht ganz eindeutig zu sein, soweit wir dies gegenwärtig überblicken können.

Es sollen daher hier nur die vorliegendes Thema betreffenden experimentellen Ergebnisse festgehalten werden, die Reaktionen der Borsäure mit den betreffenden Alkoholen bzw. Polyalkoholen, sollen an anderem Orte zusammenfassend behandelt werden.

Die in Fig. 3 und 7 dargestellten Versuchs-

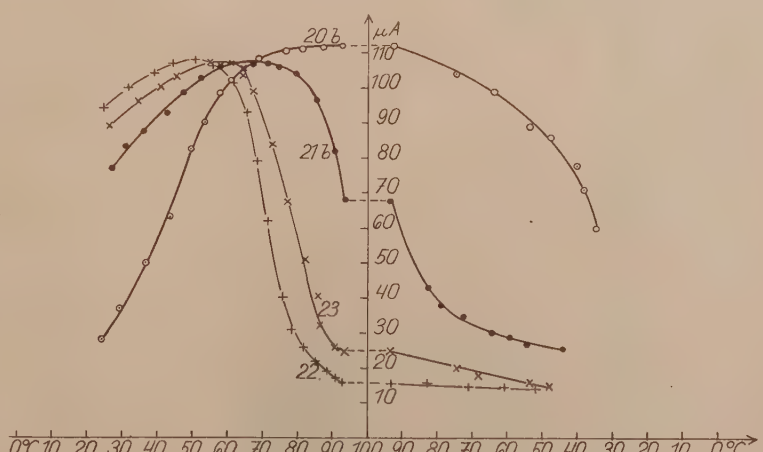


Fig. 7

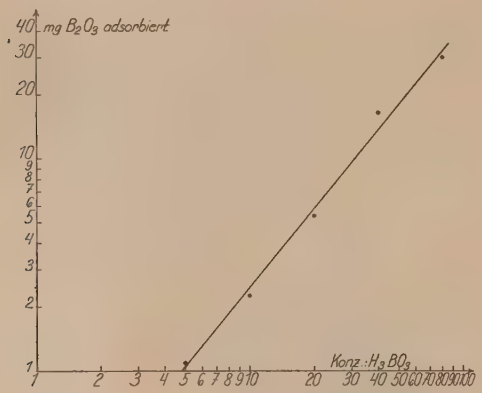


Fig. 8

bedingungen wurden wiederholt, jedoch wurden für die Versuchsreihen

54—60 je 5 g Methylalkohol
38—45 je 5 g Äthylenglykol
30—37 je 5 g Glyzerin
46—53 je 5 g Mannit

hinzugefügt.

Maximal waren bei diesen Reihen 50 ccm einer n/1 Borsäurelösung (= 0,005 Äquivalente) angewendet worden (minimal 5 ccm), dem gegenüber steht ungefähr $^1/_6$ Mol Methylalkohol.

Bei den übrigen Polyalkoholen den Gehalt in der gleichen Molarität zu erstellen, hielten wir für falsch. Tritt die angebliche Esterbildung wirklich ohne weiteres auf, so wäre nur der Gehalt an OH-Gruppen maßgebend, und in dieser Beziehung unterscheiden sich die angewendeten Substanzen nur um ein geringes (ungefähr 3 Proz.), da sie nur aus —CH_2OH und >CHOH-Gruppen bestehen. Die Alkohole waren also in einem mehr als 3fachen Überschuß vorhanden, gleichzeitig war die Menge der OH-Gruppen ungefähr gleich.

Die Kurven der Fig. 9—16 sind unter folgenden Umständen gewonnen worden:

Zugesetzt	Kurven Nr.	n/1 H_3BO_3 ccm	14 n NH_4OH ccm
Methylalkohol	54	50	1
	55	50	2
	56	50	4
	57	50	8
	58	10	8
	59	17	8
	60	25	8
Äthylenglykol	38	50	1
	39	50	2
	40	50	4
	41	50	8
	42	10	8
	43	17	8
	44	25	8
	45	50	8
Glyzerin	30	50	1
	31	50	2
	32	50	4
	33	50	8
	34	50	12 (!)
	35	25	8
	36	17	8
	37	10	8
Mannit	46	50	1
	47	50	2
	48	50	4
	49	50	8
	50	10	8
	51	17	8
	52	25	8
	53	50	8
	55	50	16 (!)
	56	50	25 (!)

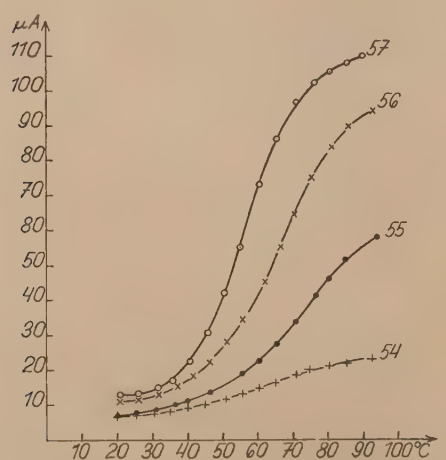


Fig. 9. Methylalkohol—Ammoniak variabel.

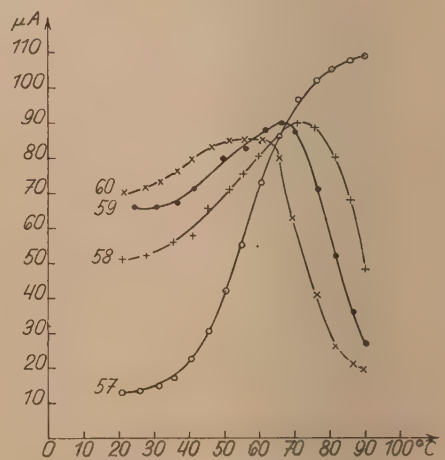


Fig. 10. Methylalkohol—Borsäure variabel.

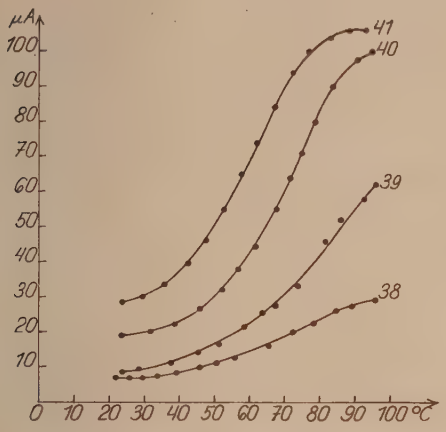


Fig. 11. Glykol—Ammoniak variabel.

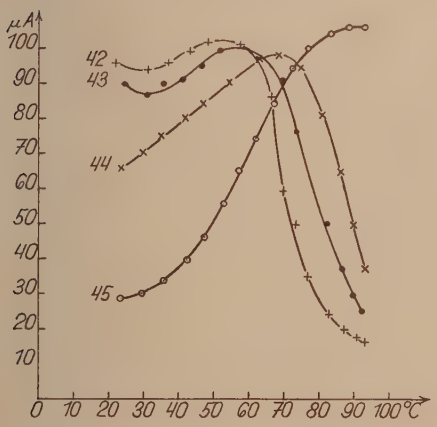


Fig. 12. Glykol—Borsäure variabel.

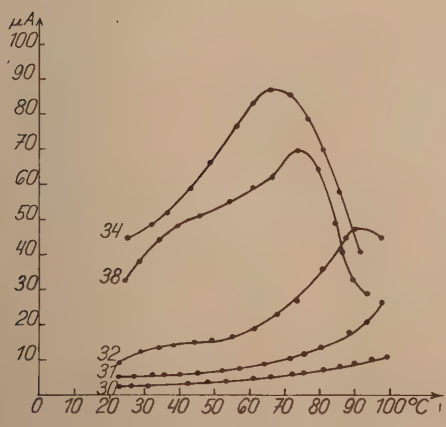


Fig. 13. Glyzerin—Ammoniak variabel.

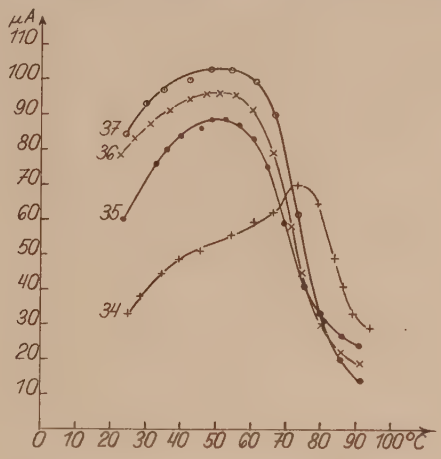


Fig. 14. Glyzerin—Borsäure variabel.

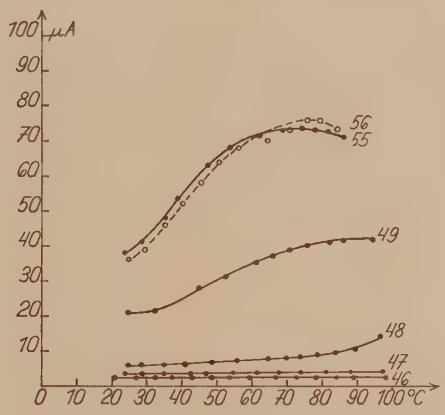


Fig. 15. Mannit—Ammoniak variabel.

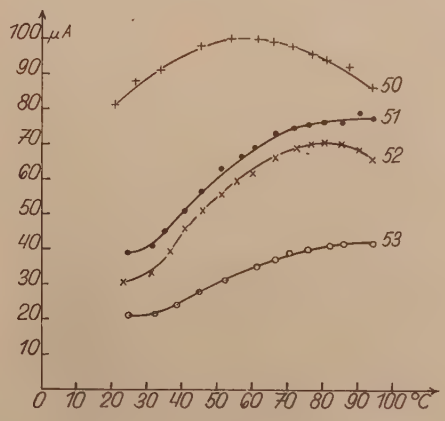


Fig. 16. Mannit—Borsäure variabel.

Die Ergebnisse, gewonnen bei der Anwesenheit von Methylalkohol (Fig. 9 und 10) und Glykol (Fig. 11. und 12) lassen keine Beeinflussung des Vorganges durch die Anwesenheit des betreffenden Alkohols gegenüber dem Versuch in nur wässeriger Lösung (Fig. 3 und 7) erkennen. Gemeinsam und charakteristisch ist in allen drei Fällen die Wanderung des Peptisationsmaximums von ungefähr 90° C (Kurve 20b, 57, 41) bis auf 50° C (Kurve 22, 60, 42). Dazu kommt die Tatsache, daß diejenigen Fällungsverhältnisse, die in der Kälte die größere Peptisation verursachen, bei fortschreitender Erwärmung um so früher mit der Koagulation beginnen (siehe Lage des Kurvenmaximums) und um so rascher (Steilheit der Kurve) und vollständiger koagulieren. Glyzerin und Mannit verhalten sich anders; bei steigender Ammoniakkonzentration ergibt sich ein Peptisationsmaximum bei ungefähr 60—70° C. Die Anwesenheit von Glyzerin erfordert eine höhere (um 50 Proz.) Ammoniakkonzentration, um vollständige Peptisation zu erreichen (Kurve 34).

Interessant ist, daß diese Kurve nicht mehr verändert wird, wenn die Ammoniakkonzentration noch weiter erhöht wird. Dieselbe Beobachtung kann man besonders schön in der Mannitreihe machen, wo die Ammoniakkonzentration des Wasser- bzw. Methylalkohol- und Glyzerinversuches nur zu einer 42proz. Peptisation führt (Kurve 49). Nur durch weitere Erhöhung der Ammoniakkonzentration wird das Peptisationsmaximum weiter vergrößert, um seinen höchsten Wert (nur 74 Proz.) bei 15 ccm — 14 n Ammoniak pro 100 ccm zu erreichen (Kurve 55). Eine weitere Erhöhung des Ammoniakgehaltes ist ganz ohne Wirkung, die Kurven sind von einer für solche Vorgänge überraschenden Übereinstimmung (Kurve 55 bzw. 56). Verkleinert man aber das Borsäure-Aluminiumverhältnis, so benimmt sich das Glyzerin noch durchaus dem Methylalkohol und Glykol ähnlich, nur liegt das Maximum der Peptisation bei tieferer Temperatur und konstant bei 50° C. Hier tritt aber noch immer bei weiterer Erhöhung der Temperatur eine sehr scharf einsetzende Hitzekoagulation ein. Bei Mannit erscheinen aber alle diese Eigenschaften abgeflacht. Nur bei der geringsten Borsäurekonzentration (= größtes Verhältnis Ammoniak zu Borsäure) tritt eine geringfügige Koagulation ein (Kurve 50). Bei allen kleineren Ammoniak-Borsäureverhältnissen liegt das Peptisationsmaximum jedenfalls beim Siedepunkt.

Das angeführte Material führte zu einer Vorstellung vom Mechanismus dieser Vorgänge, die im nachfolgenden dargelegt werden soll. Wird Aluminiumoxydhydrat in Gegenwart von Borsäure gebildet, so adsorbiert es Borsäure gemäß der Freundlich'schen Gleichung. Die Bildung des Oxydhydrates erfolgt aber nicht unmittelbar, sondern es entsteht zunächst ein Sol, das zu seiner Koagulation eine gewisse Zeit beansprucht. Damit ist Gelegenheit gegeben, daß sich die Oberfläche der Solteilchen im Status nascens mit Borsäure adsorptiv sättigt, da man annehmen kann, daß diese Adsorption einer Säure wegen des amphoteren Charakters des Aluminiumoxydes in kürzester Zeit den Sättigungszustand in jeder Phase der Koagulation erreichen wird. Solche Primärteilchen können dann ohne weiteres zu größeren Komplexen koagulieren. Auf diese Weise kommt es zur Ausbildung einer Struktur, die so erscheint, wie ein Gebilde mit einer sehr ausgeprägten inneren Oberfläche (die man sich aber in sich zusammenhängend denken muß), und das sich im Zustande maximaler Sättigung befindet. Man könnte diese Struktur am besten mit dem Aufbau eines Schaumes vergleichen, bei dem der Blaseninhalt durch Aluminiumoxydhydrat, die Lamellen durch die adsorbierte Borsäure dargestellt werden.

Steigende Konzentration der vorhandenen Base und Erhöhung der Temperatur wirken dieser Adsorption entgegengesetzt: Durch Ablösung der adsorbierten Borsäurehaut werden die Solteilchen wieder frei, es tritt Peptisation auf. Beim Abkühlen spielt sich der Vorgang der Adsorption und Bildung der „Schaum"-Struktur wieder in gleicher Weise ab, wenn nicht durch Verweilen bei der Peptisationstemperatur Gelegenheit zur Koagulation des nicht umhüllten Aluminiumoxydes gegeben wird. Es sei nochmals betont, daß wir die Peptisation des bei Gegenwart von Borsäure gefällten Aluminiumoxydhydratgeles nicht als eine Zerteilung gröberer Aluminiumoxydhydrataggregationen in der Richtung zu einem Sol hin auffassen, sondern als eine Freigabe der ursprünglichen Solteilchen aus der „Schaum"-Struktur. Darauf deutet die wiederholte Reversibilität des Peptisationsvorganges unter der oben dargelegten Voraussetzung, nämlich wenn er nur bis zum Maximum der Peptisation geführt wurde. Bei Verweilen an diesem Punkt (dem Maximum der dargestellten Kurven) tritt eine verhältnismäßig rasche Alterung des „freien" Aluminiumoxydhydrates auf, und es setzt sofort, da die Borsäurelamellen fehlen, die normale Hitzekoagulation ein. Das „borsäuregeschützte" Sol altert dagegen nur überaus langsam (Größenordnung: Tage statt Minuten). Gegen eine normale Ladungspeptisation scheint der Umstand

zu sprechen, daß Aluminiumoxydhydrat, auch ganz frisch gefälltes, durch nachher erfolgten Zusatz von Borsäure in seinem Verhalten nicht beeinflußt wird. Lediglich bei den am höchsten dispersen Fällungen ist eine eben nur feststellbare Einwirkung vorhanden.

Wenn im vorliegenden die Einwirkung einer Kombination von Säure und Ammoniak auf Aluminiumoxydhydrat ausführlich beschrieben wurde, so glauben wir der Meinung sein zu dürfen, eine typische Erscheinung beschrieben zu haben, die geeignet wäre, viele Fälle sogenannter Maskierung in richtigerem Licht erscheinen zu lassen. Wir dürfen uns nach dem Ergebnis in Durchführung begriffener Versuche die Meinung bilden, daß eine Reihe von typischen Maskierungen durch Oxysäuren mittels rein kolloidchemischer Vorgänge genügend zu klären sind. Die von der rein komplexchemischen Richtung zu stark ausgenützte Tatsache der Bedeutung des Vorhandenseins von OH-Gruppen fügt sich zwanglos auch in unser Bild. Durch Oxydhydrate werden Kohlenwasserstoffgruppen praktisch gar nicht aufgenommen, erst durch die Einführung von OH-Gruppen wird eine Adsorptionsverwandtschaft zum Hydrat geschaffen. Die Borsäure ist leicht mit diesen Oxysäuren in Parallele zu stellen, sie liegt praktisch als Pseudosäure vor und ist in ihrer Säurenatur bedeutend schwächer als die betreffenden Oxysäuren. Der letztere Umstand ist vorwiegend die Ursache, daß bei der Borsäure die Ad- und Desorptionseffekte so klar beobachtbar sind, weil eben die reine Säurewirkung praktisch nicht ins Gewicht fällt. Es scheint uns aber außer Zweifel zu stehen, daß gerade die typischen Fälle der Maskierung durch Oxysäuren ihr Gepräge durch das Zusammenspiel von Adsorption und Säurewirkung erhalten. Die Anhäufung der OH-Gruppen allein sehen wir bei dem vorstehend beschriebenen System nur in jener Richtung wirken, daß das System gegen Ammoniak unempfindlicher wird, offenbar durch Konkurrenzierung der Borsäure bei der Adsorption.

Zusammenfassung.

1. Bei Gegenwart von Borsäure mit Ammoniak gefälltes Aluminiumoxydhydrat adsorbiert Borsäure gemäß der Freundlich'schen Gleichung.

2. Dieses Adsorbat zeigt ein spezifisches Verhalten beim Erwärmen: Es tritt für jedes Ammoniak-Borsäureverhältnis eine definierte temperaturabhängige Peptisation auf, die unter gewissen Umständen reversibel ist.

3. Gleichzeitige Anwesenheit von Methylalkohol, Glykol, Glyzerin im Überschuß gegenüber Borsäure verändert dieses Verhalten nicht, Glyzerin erfordert jedoch größere Konzentrationen an Ammoniak. Die Anwesenheit von Mannit aber bewirkt eine starke Abflachung der temperaturabhängigen Effekte.

4. Dieses Verhalten des Aluminiumoxydes wird durch eine „Schaumstruktur" erklärt, bei der der Blaseninhalt durch höchstdisperses Aluminiumoxydhydrat, die Lamellen durch adsorbierte Borsäure dargestellt werden.

5. Das untersuchte System ist unseres Erachtens ein typisches Beispiel einer sogenannten „Maskierung", die wir entgegen der herrschenden komplexchemischen Auffassung rein kolloidchemisch deuten möchten. Diese Ansicht soll später durch Publikation von im Gange befindlichen Untersuchungen der Systeme Eisenoxydhydrat—organische Oxysäuren noch weiter gestützt werden.

Über die Entstehung ferromagnetischer Gele und einige verwandte Erscheinungen.

Von Tominosuke Katsurai und Kazuo Yamasaki.

(Aus dem „Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo" und der anorganischen Abteilung des chemischen Instituts der kaiserlichen Universität zu Tokyo.)

(Eingegangen am 11. Mai 1938.)

In einer früheren Arbeit wurde über die Eigenschaften eines Gels berichtet, das durch Zusammenreiben der festen wasserhaltigen Eisensalze $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ hergestellt wurde[1]). In der vorliegenden Arbeit sollen die Ergebnisse weiterer Versuche mitgeteilt werden.

[1]) T. Katsurai, Kolloid-Z. 83, 37 (1938).

Herstellung der ferromagnetischen Gele[2]).

Es wird angenommen, daß die Bildung des ferromagnetischen Gels auch möglich ist, wenn an Stelle des $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ andere Salze verwendet werden, die eine ähnliche Struktur wie

[2]) Das Wort „ferromagnetisch" bedeutet hier, daß das Gel von dem Elektromagnet angezogen wird.

$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ besitzen. Um diese Annahme zu prüfen, wurde eine Reihe weiterer Salze hierauf-hin untersucht.

Das experimentelle Verfahren ist einfach. Das Salz wird mit $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ im Molverhältnis 1:2 im Achatmörser zerrieben, wonach die Gelbildung in einigen Minuten stattfindet. Die magnetische Eigenschaft des Gels wird mit Hilfe eines Lange-Elektromagneten untersucht[3]). Die das Gel enthaltende Küvette wird zwischen die Pole des Magneten gesetzt (Fig. 1). Unmittelbar

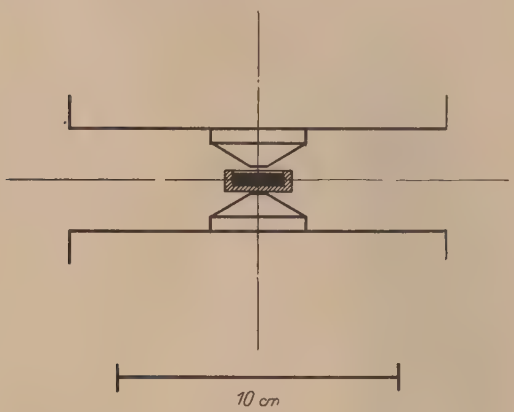


Fig. 1

nach Einschaltung des elektrischen Stroms (Polabstand = 8 mm, Strom = 10 Amp.) wird das Gel deutlich vom oberen Pol angezogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Salz		Wassergehalt des Gels % (berech.)
$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	Solbildung findet statt	45,9
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	Leichte Gelbildung, bräunliches Gel	43,6
$MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$	Bäunl. Gel, sehr zäh	41,9
$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$	Dunkelbraunes Gel	41,8
$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	Dunkelgrünes Gel	41,7
$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$	Dunkelbraunes Gel	41,7
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	Solbildung findet statt	41,4
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	Dunkelgrünes Gel, sehr zäh	38,8
$CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}\,H_2O$	Gelbbraunes Gel, sehr zäh	38,2
$HgSO_4$		25,8
$(UO_2)SO_4 \cdot 3\,H_2O$		28,1

Durch Zerreiben der Salze für sich allein findet keine Gelbildung statt. Der Wassergehalt des Gels ist das Verhältnis des Wassergewichts im Gel zum Gelgewicht. Er berechnet sich z. B. für $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in folgender Weise:

$$\frac{(2 \times 6 + 7) \times H_2O}{MgSO_4 \cdot 7\,H_2O + 2\,(FeCl_3 \cdot 6\,H_2O)} = \frac{(2 \times 6 + 7) \times 18{,}016}{246{,}50 + 2 \times 270{,}32} = 43{,}6.$$

Durch Autoklavbehandlung bei 180° zerfallen die Gele in zwei Phasen, in eine obere Flüssigkeit und in einen Niederschlag (Erhitzungsdauer = 0, d. h. das Erhitzen wurde unterbrochen, so bald 180° erreicht war). Die Niederschläge sind unlöslich in Wasser. Sie sind ihrem Aussehen nach weder Hämatit noch Magnetit[4]).

Magnetische Eigenschaften des Niederschlags von Magnetit, der durch Reaktion in wässeriger Lösung hergestellt ist.

Die Herstellung von Magnetit durch Zusatz von Alkali zu einer Ferrosalz und Ferrisalz enthaltenden Lösung ist seit langem unter dem Namen der Lefort'schen Methode bekannt[5, 6]). Um die magnetische Eigenschaft dieses Niederschlags zu untersuchen, wurde folgender Versuch durchgeführt.

Die Reagenzien wurden in gleicher Menge verwandt, aber in verschiedener Weise gemischt und die dabei entstandenen Niederschläge miteinander verglichen. Das Verfahren soll an folgendem Beispiel erläutert werden. Es wurden benutzt: a) 0,075 mol $FeSO_4$; b) 0,15 mol $FeCl_3$; c) 1 mol NaOH.

Mit diesen Lösungen wurden Niederschläge nach zwei verschiedenen Mischungsweisen hergestellt. A: Zu der aus 4 ccm a und 4 ccm b bestehenden Mischung werden 4 ccm c zugefügt. Der Niederschlag ist schwarz. B: In einem Reagenzrohr werden 4 ccm a und 2 ccm c gemischt, in einem zweiten 4 ccm b und 2 ccm c und beide Lösungen hierauf zusammengegeben. Der entstehende Niederschlag ist von dunkelbraunem Aussehen.

Unmittelbar nach der Herstellung ist das Verhalten von A und B im magnetischen Feld ver-

[3]) H. Lange, Physik. Z. **38**, 384 (1937); vgl. W. Klemm, Magnetochemie (Leipzig 1936), 30.

[4]) Durch Autoklavbehandlung der Mischung von bivalenter Salzlösung und Ferrilösung entsteht ebenfalls kein magnetitähnliches Produkt. Vgl. T. Katsurai, Kolloid-Z. **80**, 291 (1937).

[5]) Vgl. Lefort'sche Methode. L. A. Welo und O. Baudisch, Philos. Mag. (7) **3**, 397 (1927).

[6]) T. Katsurai, Kolloid-Z. **71**, 169 (1935); **82**, 172 (1938).

schieden. Der Niederschlag A ist erheblich stärker ferromagnetisch als B. Der Unterschied ist an Hand der Photographie zu erkennen (Fig. 2, Polabstand = 3 mm, Strom = 10 Amp.). Das Sedimentvolumen von A im Schwerekraftfeld ist weiterhin viel kleiner als das von B. Der Niederschlag A ist dichter als B (vgl. Fig. 3). Mit dem Verlauf der Zeit nehmen jedoch diese Unterschiede allmählich ab.

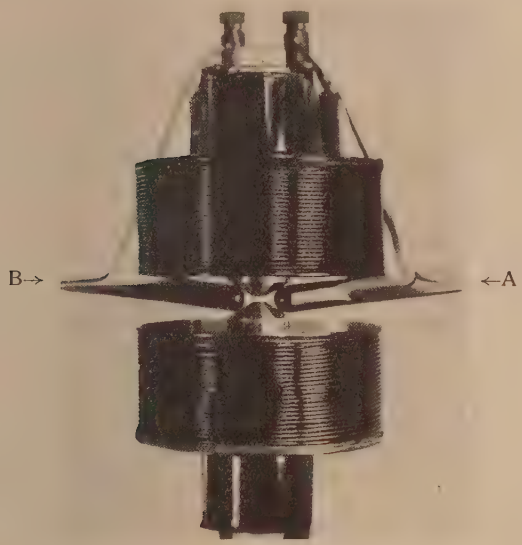


Fig. 2. Unmittelbar nach der Herstellung.

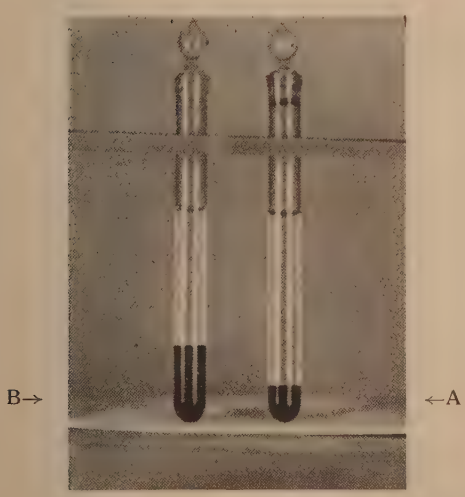


Fig. 3. 1 Stunde nach der Herstellung.

Die Farben der Ferro- und Ferrilösungen und ihrer Mischungen.

Wenn man Ferro- und Ferrilösungen mischt, beobachtet man, daß die Farbe dunkler wird. Um diese Farbänderung quantitativ zu bestimmen, wurden photometrische Messungen im sichtbaren Bereich mittels eines Nutting-Spektrophotometers ausgeführt. Das Prinzip der Farbenvergleichung ist folgendes. Wir denken uns eine Küvette ABCD von der Dicke 2 (Fig. 4).

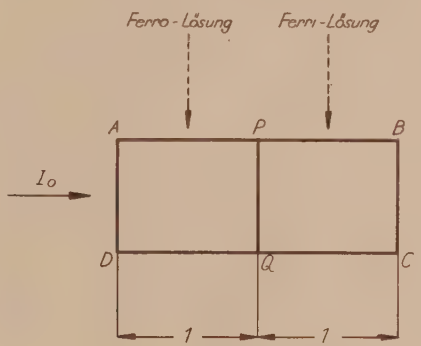


Fig. 4

Mitten in der Küvette gibt es eine optisch leere Schicht PQ. In APQD befindet sich die Ferrolösung, und in PBCQ die Ferrilösung. Wir nehmen an, daß die Lichtabsorption in den Lösungen dem Lambert'schen Gesetz folgt. Wir erhalten also

$$I = I_0 \cdot e^{-h_1} \cdot e^{-h_2} = I_0 \cdot e^{-(h_1+h_2)}, \qquad (1)$$

wobei I_0 = Intensität des primären Lichtes, I = Intensität des Lichtes in BC, h_1 = Extinktionskoeffizient der Ferrolösung, h_2 = Extinktionskoeffizient der Ferrilösung bedeuten.

Nun denken wir uns, daß die Schicht PQ weggenommen ist und die Ferro- und die Ferrilösungen vollkommen gemischt worden sind. Wir bezeichnen den Extinktionskoeffizient der Mischung mit h_3 und erhalten dann

$$I = I_0 \cdot e^{-2h_3}. \qquad (2)$$

Die Differenz von $h_1 + h_2$ und $2\,h_3$ kann als Maß für den Unterschied der Farben angesehen werden. Die Werte von h_1, h_2 und h_3 können durch Photometrie der einzelnen Lösungen bestimmt werden, und $h_1 + h_2$ und $2\,h_3$ kann als Funktion der Wellenlänge dargestellt werden. An Hand dieser Kurven sind die Farbenänderungen deutlich verfolgbar. Ein experimentelles Beispiel ist in Fig. 5 dargestellt. Hierzu wurden 0,02 mol $FeSO_4$- und $FeCl_3$-Lösungen verwendet.

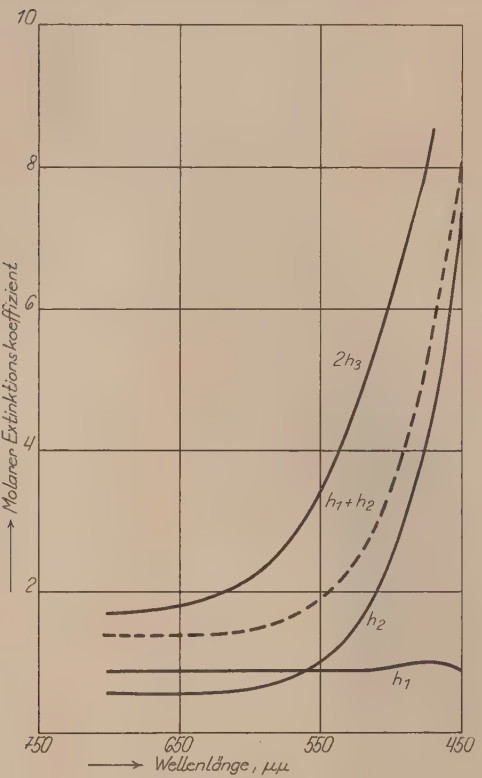


Fig. 5

Zusammenfassung.

Durch Zerreiben von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$, $HgSO_4$ und $(UO_2) \cdot SO_4 \cdot 3\,H_2O$ mit $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ werden ferromagnetische Gele erhalten. Durch Autoklavbehandlung dieser Gele entstehen Niederschläge, die in ihrem Aussehen weder Hämatit noch Magnetit ähnlich erscheinen.

Es wird ein Demonstrationsversuch beschrieben, mit dem der Unterschied der magnetischen Eigenschaft von Eisenhydroxyden je nach der Herstellungsart veranschaulicht wird.

Die beim Mischen von Ferro- und Ferrilösungen entstehenden Farbänderungen werden photometrisch gemessen und diskutiert.

Nachtrag.

Kürzlich haben wir noch eine sehr interessante Arbeit von Frl. E. M. Walton gefunden: „Liquefaction and cold produced by the mutual reaction of solid substance, Philos. Mag. **12**, 290 (1881)", auf die wir hier aufmerksam machen wollen.

In diesem Aufsatz sind viele Kombinationen von Salzen angegeben, die durch Zerreiben verflüssigt werden. Unter diesen Kombinationen befindet sich auch das System Ferrosulfat + Ferrichlorid (als Formel für das Chlorid ist $Fe_2Cl_6 \cdot 6\,H_2O$ angeführt). Die magnetischen Studien und die Autoklavbehandlung der Flüssigkeiten sind jedoch nicht ausgeführt.

Über die „unregelmäßige Reihe" an Quecksilbersulfid-Solen.

I. Mitteilung: Untersuchungen am HgS-Sol nach Winssinger.

Von Naoyasu Sata und Yosiaki Niwase.[1])

(Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka, Japan.) (Eingegangen am 14. Juni 1938.)

1. Einleitung.

Bekanntlich werden alle Kolloiderscheinungen durch beigemengte winzige Mengen von Fremdsubstanzen (gleichgültig, ob sie als Verunreinigungen im System vorhanden sind oder durch chemische Reaktionen während der Solherstellung als Nebenprodukte entstehen) stark beeinflußt, wobei letztere als sogenannte „aktive Elektrolyte" im Sinne von J. Duclaux[2]) zu betrachten sind. In vorangegangenen Arbeiten[3]), in denen wir uns mit den USW-Peptisationen[4]) verschiedener Niederschläge beschäftigt haben, haben wir gezeigt, daß im HgS-Sol nach Winssinger[5]) außer H_2S als Peptisator auch die Cl-Ionen als aktive Elektrolyte die Soleigenschaften stark verändern. Wir haben damals auch gezeigt, daß das HgS als Versuchsmaterial darum besonders

[1]) Deutsch bearbeitet von H. Erbring (Leipzig).

[2]) J. Duclaux, J. Chim. physique **5**, 29 (1907); H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. II, 96 (Leipzig 1932).

[3]) N. Sata und S. Watanabe, Kolloid-Z. **73**, 50 (1935); **78**, 277 (1937); N. Sata, Kolloid-Z. **81**, 182 (1937); N. Sata und Y. Niwase, Kolloid-Z. **81**, 294 (1937).

[4]) Abkürzung von Ultraschallwellen.

[5]) C. Winssinger, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. (3) **15**, 390 (1888); Bull. Soc. chim. France (2) **49**, 452 (1888): Das Sol ist dadurch gekennzeichnet, daß das HgS aus $HgCl_2$-Lösung mit H_2S gefällt, ausgewaschen und durch wiederholtes H_2S-Durchleiten peptisiert wird.

geeignet ist[6]), weil man dieses ohne Schwierigkeit durch einfaches Kochen und Dekantieren von den aktiven Elektrolyten befreien kann, ohne seine Kolloideigenschaften zu ändern, was bei anderen Systemen nicht immer einfach oder möglich ist[7]). Dies kommt vielleicht daher, daß das HgS nach F. Haber[8]) zu einem Niederschlag gehört, bei dem die Ordnungsgeschwindigkeit größer ist als die Häufungsgeschwindigkeit, so daß es in allen Fällen kristalline Niederschläge und kristalline Solteilchen ergibt.

Parallel mit dem Versuch über die Peptisationsabhängigkeit des hochgereinigten HgS durch USW. und mit den Eigenschaften der so hergestellten HgS-Sole haben wir uns im folgenden eingehender mit gewöhnlichem mit H_2S peptisiertem HgS-Sol nach Winssinger beschäftigt, und zwar insbesondere mit seinem Koagulationsverhalten gegenüber $AgNO_3$ zwecks Untersuchung der sogenannten „unregelmäßigen Reihe"[9]).

2. Der Zusammenhang zwischen Peptisierbarkeit (Sol-Konzentration) und HgS-Reinheit.

Wenn man annimmt, daß sämtliche Versuchsbedingungen, wie H_2S-Durchleiten, Rühren, Dekantieren usw., gleich sind, so sollte die Peptisierbarkeit des HgS-Niederschlags mit der Zahl der Dekantierungen in Zusammenhang stehen; denn die Reinheit des HgS würde in diesem Falle der Zahl der Dekantierungen proportional sein. Wir haben daher zunächst die Abhängigkeit der Zahl der Dekantierungen von der Solkonzentration untersucht. Zu diesem Zweck pipettiert man eine bestimmte Menge der HgS-Suspension nach jedem Dekantieren ab, leitet H_2S durch und bestimmt die peptisierte Menge. Die Konzentration wurde einfachheitshalber kolorimetrisch ermittelt, nach dem Verdünnen bestimmter Solmengen mit reinem Wasser. Das Resultat ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Ordinate bezieht sich auf das Maß der Verdünnung von 1,0 ccm Sol bis zu einem Einheitsfarbton.

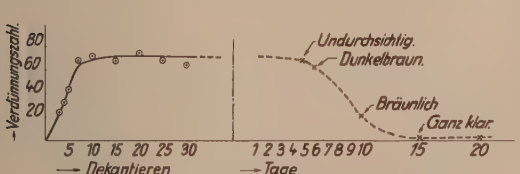


Fig. 1

Aus der Figur ergibt sich, daß die H_2S-Peptisation nach 5—10maligem Dekantieren schon ihr Maximum erreicht, wonach die Verunreinigungen, wie z. B. Cl-Ionen, jedoch noch deutlich vorhanden sind[10]). Anschließend bleibt die Solkonzentration fast konstant bis zur 30maligen Dekantierung bei gewöhnlicher Temperatur. Daß die Peptisation erst nach der Reinigung durch Kochen und Dekantieren abzunehmen beginnt und endlich mit H_2S nicht mehr peptisierbar wird, haben wir bereits früher gezeigt[11]). Die gestrichelte rechte Hälfte der Fig. 1 stellt das Verhalten schematisch dar. Wir sehen hier wieder die allgemeine Peptisationsregel nach Weimarn[12]) bestätigt, wonach die Peptisation bei einer mittleren Konzentration an Stabilisatoren (aktiven Elektrolyten) ein Maximum erreicht.

3. Über die Abhängigkeit der Solkonzentration von der Menge HgS-Niederschlag (Bodenkörpermenge).

Nach der Bodenkörperregel von Wo. Ostwald[13]) ist die Peptisation von der anfangs im System vorhandenen Bodenkörpermenge abhängig. Durch den Versuch mit konstanten HgS-Mengen haben wir weiter oben festgestellt, daß die Peptisierbarkeit nach der Reinigung durch 5- bis 10maliges Dekantieren einen Grenzwert erreicht. Es erweist sich daher als notwendig, auch die Peptisationsabhängigkeit bei variierender HgS-Menge zu untersuchen, was im folgenden ausgeführt wird.

Zu diesem Zweck wurde eine große Menge HgS-Niederschlag wie üblich hergestellt und diese durch 30maliges Dekantieren ausgewaschen. Die Suspension wird 10 Minuten stehen gelassen und die obere Flüssigkeit so weit wie möglich abgesaugt. Von dieser konzentrierten Stammsuspension wurden durch Verdünnen mit reinem Wasser die Suspensionen variierender Konzentration hergestellt. Die Suspensionen wurden durch H_2S-Durchleiten peptisiert, 30 Minuten stehen gelassen, je 1,0 ccm abpipettiert und die Konzentrationen wie oben erwähnt kolorimetrisch verglichen. Fig. 2 zeigt die Ergebnisse.

[6]) Loc. cit. Kolloid-Z. **81**, 294 (1937).
[7]) Loc. cit. Kolloid-Z. **73**, 50 (1935); **78**, 277 (1937).
[8]) F. Haber, Ber. **55**, 1717 (1922).
[9]) H. Freundlich und H. Schucht, Z. physik. Chem. **85**, 647 (1913); H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. II, 135 (Leipzig 1932).
[10]) Loc. cit. Kolloid-Z. **81**, 294 (1937).
[11]) Ebendort S. 296.
[12]) P. P. von Weimarn, Kolloid-Z. **4**, 127 (1909); Kolloid-Beih. **1**, 105 (1910); Kolloid-Z. **37**, 151 (1925); N. Sata, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 485 (1936).
[13]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 240 (1927).

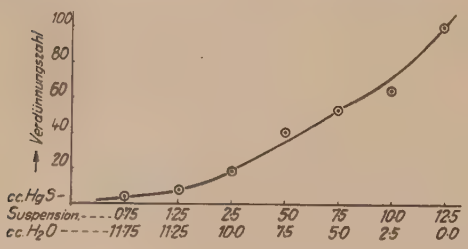


Fig. 2

Man sieht, wie die Peptisationskurve mit zunehmender Bodenkörpermenge fast linear ansteigt. Der Endpunkt der Abszisse stellt die größte Bodenkörpermenge dar, d. h. die Suspension allein ohne Verdünnungswasser. Unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen kann man die Bodenkörperkonzentration nicht weiter erhöhen. Hierzu müßte man entweder die Suspension noch länger stehen lassen oder abzentrifugieren und die überstehende Flüssigkeit abpipettieren. Wir haben daher auch eine konzentriertere Suspension gravimetrisch untersucht und die anfängliche Bodenkörpermenge sowie die nach H_2S-Durchleiten peptisierte Menge bestimmt (s. Tabelle I). Die Zahlen beziehen sich auf Gramm HgS/Liter.

Tabelle I.

Anfängliche Suspension	Peptis. Menge nach H_2S-Durchleiten	
	Vor dem H_2S-Austreiben	Nach dem H_2S-Austreiben
103,7	88,05	93,5

Merkwürdig ist, daß die Sol-Konzentration bei H_2S-haltigen Solen kleiner ist als bei den vom H_2S befreiten. Diese Tatsache haben wir jedoch während unserer Versuche wiederholt angetroffen. Wir vermuten, daß H_2S als Peptisator auf bereits peptisiertes HgS schon koagulierend wirken kann, wenn dieses nach der Peptisation im System im Überschuß verbleibt. Jedenfalls ersieht man, daß vom vorgelegten HgS-Niederschlag mehr als 90 Proz. durch H_2S peptisiert werden. Dies ist leicht zu verstehen, wenn man daran denkt, daß wir das H_2S in diesem Falle bis zur Sättigung eingeleitet haben. So kann man feststellen, daß die Solkonzentration hauptsächlich dann von der Bodenkörpermenge abhängig ist, wenn die Peptisatormenge genügend groß ist.

[14]) H. Freundlich und H. Schucht, Z. physik. Chem. **85**, 647 (1913); H. Freundlich, Kapillarchemie Bd. II, 137 (Leipzig 1932).

4. Das Koagulationsverhalten der HgS-Sole, welche aus Niederschlägen verschiedener Reinheit hergestellt sind (unregelmäßige Reihe).

Das Koagulationsverhalten des HgS-Sols nach Winssinger ist darum besonders interessant, weil es mit $AgNO_3$ eine Umladungserscheinung zeigt, was unter dem Begriff der sogenannten „unregelmäßigen Reihe“[14]) bekannt ist. Durch den weiter oben ausgeführten Versuch wurde darauf hingewiesen, daß die Peptisierbarkeit des HgS-Niederschlags von seiner Reinheit stark abhängig ist. Daher könnte man erwarten, daß das Koagulationsverhalten eines HgS-Sols sich ebenfalls von der Reinheit des Niederschlags, aus welchem das Sol hergestellt wurde, als abhängig erweist. Um dies zu prüfen, haben wir daher die unregelmäßige Reihe an HgS-Solen untersucht, welche aus Niederschlägen verschiedener Reinheit hergestellt sind.

Es wurde das HgS aus der 5 g/200 ccm-$HgCl_2$-Lösung durch H_2S-Durchleiten (30 Minuten) gefällt. Danach wurde das überschüssige H_2S ausgetrieben entweder durch Kochen oder Durchleiten von Wasserstoff. Nach 10 Minuten langem Stehen dekantiert man 170 ccm der oberen Flüssigkeit ab und füllt bis 200 ccm mit reinem Wasser auf (1 mal dekantierte Suspension). Die weiter dekantierten Suspensionen wurden durch dieselbe Behandlungsweise nach wiederholtem Dekantieren hergestellt. Die Suspensionen wurden durch wiederholtes Durchleiten von H_2S peptisiert, das überschüssige H_2S mit Wasserstoff ausgetrieben und die unregelmäßige Reihe mit $AgNO_3$ untersucht. In jeder Suspension wurde vor dem Peptisieren die Cl'-Konzentration durch Titrieren bestimmt. Tabelle II zeigt die Versuchsergebnisse. Fig. 3a und b stellt den Koagulationsverlauf bildlich sowie kurvenmäßig dar.

Aus dem Ergebnis ist zu ersehen, daß die unregelmäßige Reihe nicht bei allen HgS-Solen

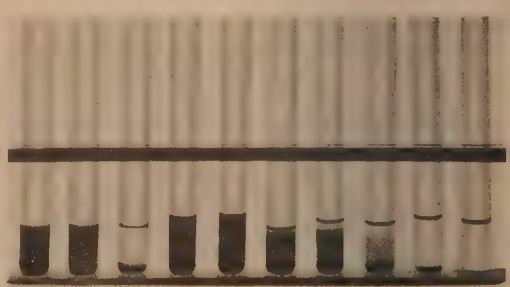


Fig. 3a

Tabelle II.

Dekantierung	HCl-Konz. Mol/Liter	H_2S-Peptisation	Unregelmäßige Reihe
H_2S ausgetrieben durch H_2-Durchleiten			
1	0,046	Keine	—
2	0,017	Unbeständig*)	—
3	0,006		—
4	0,005	Beständig	vorhanden
5	0,0008		vorhanden
6	0,0003		nicht
H_2S ausgetrieben durch Kochen			
1	0,039	Keine	—
2	0,007	Unbeständig	—
3	0,0008	Beständig	vorhanden
4	0,0003		vorhanden
5	0,0002		nicht
6	0,000		nicht

*) Dies bedeutet, daß das Sol so unbeständig ist, daß es schon während der Austreibung von H_2S mit H_2 koaguliert.

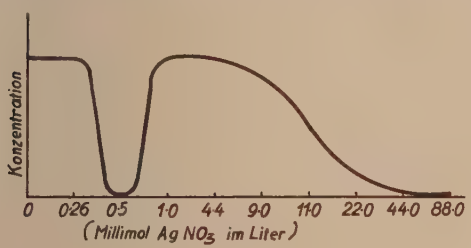


Fig. 3b

nach Winssinger, sondern nur bei den unter bestimmten Bedingungen hergestellten Solen auftritt. Die Peptisierbarkeit und die Sol-Beständigkeit nimmt nämlich ständig zu mit der Reinheit der Suspensionen, die mit der Abnahme der Cl'-Konzentrationen parallel läuft, wie aus der Tabelle II ersichtlich ist. Die unregelmäßige Reihe wird damit nur bei Solen angetroffen, die aus 4- oder 5malig dekantierten Suspensionen (bei der Versuchsreihe unter H_2-Durchleiten) bzw. 3- oder 4malig dekantierten Suspensionen (bei der Versuchsreihe unter Kochen) hergestellt sind. Hieraus muß man schließen, daß für die unregelmäßige Reihe des HgS-Sols die Cl'-Konzentration desselben von großem Einfluß ist. Um das überschüssige H_2S aus dem System entweder durch Kochen oder H_2-Durchleiten zu entfernen, werden die Soleigenschaften nicht prinzipiell verändert, wenigstens nicht hinsichtlich der Peptisierbarkeit oder dem Koagulationsverhalten. Selbstverständlich nimmt durch Kochen die Cl'-Konzentration viel schneller ab als bei Durchleiten von H_2.

Die Wirkung der Cl-Ionen wurde noch durch folgenden Versuch sichergestellt. Das HgS wurde wie sonst gefällt und durch 8maliges Dekantieren ausgewaschen. Die Suspension wird hierauf geteilt und die eine Hälfte mit HCl versetzt bis 0,006 Mol/Liter, was der HCl-Konzentration der 3maligdekantierten Suspension entspricht (siehe Tabelle II). Beide Suspensionen wurden dann mit H_2S peptisiert, das überschüssige H_2S mit H_2 ausgetrieben und die unregelmäßige Reihe mit $AgNO_3$ untersucht. Das mit Cl-Ionen versetzte Sol zeigt ausgesprochen unregelmäßiges Verhalten mit zwei Koagulationspunkten, wohingegen das mit Cl-Ionen nicht versetzte Sol nur die gewöhnliche Koagulationskurve mit einem einzigen Koagulationspunkt ergibt, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist.

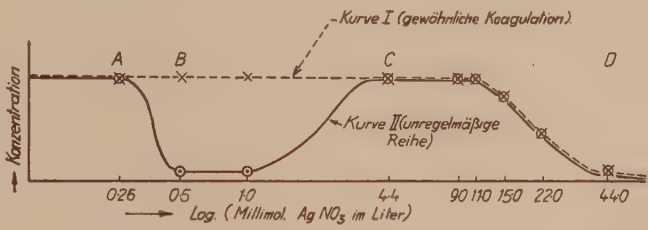


Fig. 4

5. Festlegung der Beziehung zwischen Cl'-Konzentration und Vorliegen der unregelmäßigen Reihe.

Aus voranstehenden Ergebnissen folgt, daß für das Antreffen der unregelmäßigen Reihe am HgS-Sol das Vorhandensein von Cl-Ionen in bestimmter Konzentration unentbehrlich ist. Der Unterschied der Koagulationskurven ist also auf die Verschiedenheit des Cl-Gehaltes des Sols zurückzuführen. Beim Vorhandensein noch größerer Mengen Cl-Ionen sollte darum die HgS-Suspension mit H_2S überhaupt nicht mehr peptisierbar sein (siehe 1- oder 2malig dekantierte Suspension der Tabelle II).

Wenn wir in Fig. 4 die vier charakteristischen Punkte A, B, C und D, bezogen auf verschiedene $AgNO_3$-Konzentrationen, miteinander vergleichen, so würde der Unterschied der Kurve I und II folgendermaßen tabellarisch gekennzeichnet sein (Tabelle III).

Tabelle III.

$AgNO_3$-Konz.*)	Kennzeichen Kurve I (gewöhnliche Koagulationskurve)	Kurve II (unregelmäßige Reihe)
A 0,26	Beständig	Beständig
B 0,50	Beständig	1. Koagulationspunkt
C 4,4	Beständig	Beständig (umgelad.)
D 44,0	Koagulationspunkt	2. Koagulationspunkt

*) Millimol. im Liter.

Es ist also leicht verständlich, daß beide Kurven nur hinsichtlich des Koagulationsverhaltens bei B voneinander verschieden sind, erklärbar durch den verschiedenen Cl-Gehalt der Sole.

Gehen wir aus von dem gereinigten Sol, welches aus der durch 10maliges Dekantieren gereinigten Cl-armen HgS-Suspension hergestellt wurde. Da dieses Sol die unregelmäßige Reihe nicht zeigt und sein Koagulationsverhalten gegenüber $AgNO_3$ der Kurve I entspricht, wurden hier drei Sole hergestellt, die den Systemen A, B und C (Fig. 4) entsprechen. Zu diesen wurden nun zunehmende Mengen Cl-Ionen zugefügt. Wenn die Cl-Ionen eine Konzentration erreichen, die genügend ist, um die unregelmäßige Reihe hervorzurufen, würde das Sol B koagulieren, während Sol A und Sol C noch beständig bleiben. Geben wir noch mehr Cl-Ionen zu, dann werden schließlich auch Sol A und Sol C koagulieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Sol-Bezeichnung		A	B	C
Anfangs zugesetztes $AgNO_3$ (Millimol/Liter)		0,26	0,50	4,4
Koagulations-werte	$HgCl_2$	6,75	9,5	11,0
	HCl	0,18	0,35	3,75

Das Resultat ist umgekehrt, als man erwarten sollte, und zwar zeigen die Koagulationswerte (Ko.W.) von $HgCl_2$ und HCl mit zunehmender $AgNO_3$-Konzentration der Sole die Reihenfolge Ko.W. (A) < Ko.W. (B) < Ko.W. (C). Es trifft also die Tatsache zu, daß die unregelmäßige Reihe in diesem Falle nicht beobachtet wird; denn sonst müßte die Reihenfolge lauten: Ko.W. (A) > Ko.W. (B) < Ko.W. (C). Bei der Cl-Konzentration am Ko.W. (B) koaguliert nur das Sol B, während Sol A und C beständig bleiben. Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Ko.W. des 2wertigen $HgCl_2$ größer sind als die des 1wertigen HCl. Zur Erklärung dieser Erscheinung sei auf die Gemeinsamkeit des Hg-Atoms für $HgCl_2$ und HgS sowie bezüglich der HCl auf die abnorme Adsorbierbarkeit der H- und OH-Ionen[15]) hingewiesen.

6. Über Ionenantagonismus und unregelmäßige Reihe beim HgS-Sol.

Der oben beschriebene Versuch zur näheren Bestimmung des Konzentrationsbereiches der Cl-Ionen war, wie ersichtlich, ohne Erfolg.

Vergleichen wir jedoch nochmals die genauen Bedingungen des genannten Versuchs mit denen des früher beschriebenen, bei dem die unregelmäßige Reihe angetroffen wurde, so fällt auf, daß diese doch nicht ganz die gleichen waren. Der gewöhnliche Versuch mit Auftreten der unregelmäßigen Reihe wurde nämlich so ausgeführt, daß man zu einem Cl-haltigen HgS-Sol die $AgNO_3$-Lösung variierender Konzentration zufügt und das Koagulationsverhalten beobachtet. Dahingegen wurde in obigem Versuch umgekehrt verfahren, nämlich zu $AgNO_3$-haltigen Solen wurden die Cl-Ionen zugegeben. Man muß aus dem unterschiedlichen Verhalten schließen, daß die Ursache nicht in den chemischen Zusammensetzungen des Systems, sondern in den Herstellungsbedingungen der Sole zu suchen ist.

Zur genaueren Prüfung wurde daher nochmals eine HgS-Suspension hergestellt und durch 10maliges Dekantieren gereinigt. Aus dieser Suspension wurden die Cl'-haltigen Sole unter verschiedenen Bedingungen hergestellt und die unregelmäßige Reihe an ihnen geprüft. Tabelle V enthält die Ergebnisse.

Zusammenfassend möchten wir also folgendes bemerken:

Tabelle V.

Herstellungsbedingungen der Sole	Koagulationsverhalten
HgS-Suspension wurde peptisiert mit H_2S, das überschüssige H_2S mit H_2 ausgetrieben und $HgCl_2$ zugesetzt bis 3 Millimol-Liter	Das Sol koaguliert schon bei $HgCl_2$-Zusatz
Die Suspension wurde mit H_2S peptisiert, $HgCl_2$ zugesetzt und dann das überschüssige H_2S ausgetrieben	Unregelmäßige Reihe vorhanden
Zur Suspension wurde zuerst $HgCl_2$ zugefügt, dann mit H_2S peptisiert und H_2S ausgetrieben	Unregelmäßige Reihe vorhanden
Genau wie oben, nur statt $HgCl_2$ 6 Millimol/Liter HCl gebraucht	Unregelmäßige Reihe vorhanden
Wie oben, aber mit 6 Millimol/Liter NaCl	Unregelmäßige Reihe vorhanden

[15]) H. Freundlich, Z. physik. Chem. **73**, 420 (1910); Kapillarchemie Bd. I, 301 (Leipzig 1930).

a) Die unregelmäßige Reihe des HgS-Sols nach Winssinger wird nur beobachtet an Cl'-haltigen Solen.

b) Es ist gleichgültig, ob als Quelle für die Cl-Ionen $HgCl_2$, HCl oder NaCl gewählt wird. Stets wird die unregelmäßige Reihe beobachtet.

c) Wenn man die Cl-Ionen zum Sol nach dem Austreiben des überschüssigen H_2S zufügt, koaguliert das Sol.

d) Wichtig ist, daß die Cl-Ionen dem Sol zugefügt werden bei Vorhandensein von genügend H_2S; gleichgültig, ob man in diesem Falle die Cl-Ionen zur HgS-Suspension zugibt und dann mit H_2S peptisiert, oder ob man zuerst peptisiert und dann die Cl-Ionen zufügt, ohne jedoch das überschüssige H_2S vorher zu entfernen.

e) Das Vorhandensein der Cl-Ionen scheint also eine hinreichende, jedoch nicht alleinige Bedingung für das Auftreten der unregelmäßigen Reihe zu sein, da sie sich nur an Cl'-haltigen Solen, die unter bestimmten Bedingungen hergestellt sind, demonstrieren läßt.

Zusammenfassung.

1. Die Herstellungsbedingungen von HgS-Solen nach Winssinger, bei denen der durch H_2S gefällte HgS-Niederschlag nach Reinigung durch wiederholtes Durchleiten von H_2S durch eine Suspension peptisiert wird, werden untersucht.

2. Die Solkonzentration (Peptisierbarkeit) ist von der Reinheit des HgS, von der Peptisatormenge und von der im System vorhandenen HgS-Menge abhängig.

3. Das Koagulationsverhalten der Sole gegenüber $AgNO_3$ wird untersucht, insbesondere in bezug auf das Vorliegen der sogenannten unregelmäßigen Reihe.

4. Die unregelmäßige Reihe wird nur bei Cl-haltigen Solen angetroffen, die aus mittelmäßig gereinigtem HgS (z. B. durch 3—5maliges Dekantieren) hergestellt wurden.

5. Umgekehrt wurde jedoch festgestellt, daß das Vorhandensein der Cl-Ionen allein nicht genügt für das Auftreten der unregelmäßigen Reihe.

6. Die unregelmäßige Reihe wird nur bei Cl-haltigen Solen beobachtet, die Cl-Ionen in Gegenwart von genügend H_2S zugefügt erhalten.

7. Die Cl'-Quelle scheint ohne Bedeutung zu sein, so daß mit $HgCl_2$, HCl oder NaCl versetzte Sole in gleicher Weise die unregelmäßige Reihe zeigen.

Über einen biologisch-physikalischen Röntgeneffekt.

*Von K. Staunig und J. Löbering (Innsbruck).**)

(Eingegangen am 18. Juli 1938.)

I.

Wenn man ein Knorpelstück an der Luft liegen läßt, so trocknet es innerhalb weniger Stunden zu einem pergamentartigen, harten Plättchen ein. Gibt man das Knorpelstück dagegen in Wasser, so quillt es auf, nimmt also an Gewicht zu und erreicht in einigen Stunden einen stationären Zustand, nämlich sein Quellungsmaximum. Dieser stationäre Zustand ist abhängig vom System Knorpel—Wasser. Die Quellbarkeit eines Knorpelstückes bis zum Quellungsmaximum hängt ab von seiner Austrocknung. Daraus folgt, daß alle Angaben über Quellbarkeit des Knorpels, die sich in der Literatur finden, mit einem Faktor korrigiert werden müssen, der dieser Austrocknung Rechnung trägt.

Den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Quellbarkeit des Knorpels haben wir in der Weise festgestellt, daß wir annähernd gleiche Knorpelstückchen frisch geschlachteten Tieren entnommen haben; einige derselben wurden bestrahlt, danach alle der Quellung in doppelt destilliertem Wasser ausgesetzt. Es hat sich gezeigt, daß die bestrahlten Stücke um erhebliche Beträge stärker quellen als die unbestrahlten.

Um den Quellungseffekt rein darzustellen, sind wir mit einer anderen Methode vom Quellungsmaximum ausgegangen. Von diesem stationären Zustand aus tritt durch Bestrahlung eine zusätzliche Quellung des Knorpels auf. Die Größe der zusätzlichen Quellung bestimmt den Röntgeneffekt R; die beigesetzten Zahlen drücken den Unterschied der Quellung gegenüber dem normalen Quellungsmaximum in Prozenten aus. Wiegt ein Gewebsstück im Quellungsmaximum z. B. 1,0 g, und steigt das Gewicht nach der Bestrahlung auf 1,33 g, so ist der Effekt R 33. Der Röntgeneffekt nimmt einen Verlauf, der in Fig. 1 dargestellt ist; er steigt steil an, erreicht bald das Maximum, sinkt langsam ab, kehrt aber nicht auf das normale Quellungsmaximum zurück.

*) Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Röntgengesellschaft in München (Juli 1938).

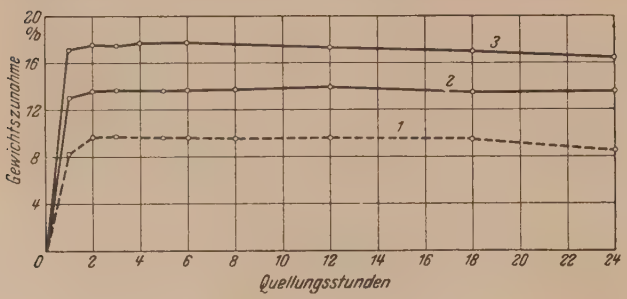


Fig. 1

Die Größe des Effektes steigt mit der Größe der Dosis. Wir haben dann auch eine Reihe von anderen Geweben auf diesen Quellungseffekt untersucht und gefunden, daß auch sie einen positiven Effekt zeigen (siehe Tabelle I). Wir

Tabelle I.

	R-Effekt		
	I	II	III
Muskel	— 3,3	— 6,8	— 1,9
Herz	+ 8,5	+ 5,7	—
Haut	— 1,0	— 3,1	+ 1,0
Knochen	+ 3,6	+ 2,7	—
Rückenmark	+ 60,0	+ 46,0	—
Pankreas	— 7,5	± 0,0	— 3,8
Leber	+ 19,0	+ 2,3	— 2,3
Milz	+ 9,0	+ 1,0	+ 9,7
Lymphdrüsen	+ 6,0	— 1,4	—
Hoden	— 13,0	+ 2,0	—
Ovarium	+ 13,5	+ 8,0	—
Thyreoidea	— 9,5	— 0,4	—
Knorpel	+ 32,5	+ 20,6	—
Darm	+ 5,6	—	—
Lunge	+ 50,0	+ 77,0	—
Niere	+ 13,0	—	—

haben aber feststellen können, daß wieder andere Gewebe, in derselben Weise untersucht, zwar ebenfalls einen Röntgeneffekt zeigen, aber nicht in positivem Sinn, sondern im negativen; das heißt, wenn man diese Gewebe bestrahlt, so zeigt sich im anschließenden Quellungsversuch, daß sie gegenüber den unbestrahlten Stücken vermindert quellen, oder wenn man vom Quellungsmaximum ausgeht, daß durch die Bestrahlung die Quellung eine Verminderung erfährt. Andere Gewebe schwanken um den Nullpunkt.

Es erhebt sich nun die Frage, wie dieser Effekt zu deuten ist. Hierüber wird weiter unten berichtet werden auf Grund vorwiegend von Erwägungen des zweitgenannten Autors, ferner auch über eine interessante Tatsache hinsichtlich der Beziehung der Zelle zu diesem Effekt.

Wir können aber schon soviel vorwegnehmen:

In einem homogenen Röntgenfeld bestehen nicht überall gleichgroße energetische Veränderungen, sondern verschieden große Veränderungen, je nach der Art der Gewebe. Sie streben einem Ausgleich untereinander zu. Die Größe dieser Veränderungen und des Ausgleiches lassen sich nach chemischen Grundsätzen ermitteln. Denn wie im System Gewebe—Wasser (der Chemiker nennt dies ein System), so vollzieht sich ein solcher Ausgleich auch in dem System, welches in vivo zwischen den Geweben und den Körperflüssigkeiten, vor allem zwischen den Geweben und dem Blut besteht. Für dieses System sind die Donnan-Gleichgewichte maßgebend; die unbeweglichen Gewebsionen bedingen eine ungleichmäßige Ionenverteilung, und zwar in berechenbaren Verhältnissen.

Zweitens sind im System Gewebe—Körperflüssigkeit Kräfte wirksam, die man van der Waals'sche Kräfte nennt. In diese scheinen die Röntgenstrahlen einzugreifen.

Daraus würde aber folgen, daß ein solcher Quellungsversuch wichtige Aufschlüsse über den chemisch-physikalischen Zustand eines Gewebes gibt. Wir haben z. B. an einem Gewebsstück eines Karzinoms des Magenausganges einen negativen Röntgeneffekt gefunden[1]), das bedeutet, daß zwischenmolekulare Veränderungen von bestimmter Art im Gewebe vorliegen. In einem anderen Versuch zeigte ein arthritisches Knorpelstück normales Verhalten im Röntgenversuch. Das würde dafür sprechen, daß das ursächliche Moment bei der A. d. in einer Veränderung des zweiten Teiles des Systems, nämlich des Blutes zu suchen ist; wir können die Richtung dieser Veränderung in einer Donnan-Gleichung ausdrücken.

Es scheint, daß hier also eine Eingangspforte für chemisch-physikalische Definition im Bereiche der Röntgenbiologie gegeben ist.

II.

Für den Mediziner, aber auch für den Naturwissenschaftler mußte es zunächst von großem Interesse sein zu wissen, wo die Strahlenbeeinflussung angreift.

Um darüber etwas zu erfahren, war es notwendig, in zweierlei Richtungen Untersuchungen anzustellen. Die erste Frage galt der Reproduzierbarkeit des Effektes und die zweite den

[1]) K. Staunig und J. Löbering, Strahlentherapie **62**, 121 (1938).

Bedingungen, die das Substrat seinem Aufbau und Zustand nach erfüllen mußte, um die Beeinflussung zu ermöglichen.

Solange man nun bei biologischen Gewebsteilen bleibt, konnte — was selbstverständlich ist — zumindest mit zunehmender Einheitlichkeit des Substrates eine qualitative Reproduzierbarkeit erreicht werden. Ein sehr großer Teil der Untersuchungen wurde daher am tierischen Knorpel ausgeführt. Nach Festlegung bestimmter Entnahmebedingungen und sonstiger in früheren Mitteilungen[2]) beschriebenen Vorsichtsmaßregeln konnte — wie Tabelle II zeigt — verschiedene Male hintereinander nachgewiesen werden, daß mit steigender Dosis (Bestrahlungsdauer) der Einfluß verstärkt wird.

Tabelle II.

Bestrahlungszeit	Röntgeneffekt		
20 Minuten	17,2	21,5	20,8
40 Minuten	60,1	55,6	58,8
45 Minuten	63,1	62,9	62,1
60 Minuten	66,3	62,9	64,8

Weiter konnte aber gezeigt werden, daß eine durch andere Umstände hervorgerufene Veränderung der Quellbarkeit sich auf den Röntgeneffekt nicht auswirkt. Verschiebt man durch Variation der Wasserstoffionenkonzentration in der Quellflüssigkeit das Quellungsmaximum des Knorpels, so wird durch einsetzende Bestrahlung das jeweilige Maximum um etwa den gleichen prozentualen Betrag noch dazu erhöht.

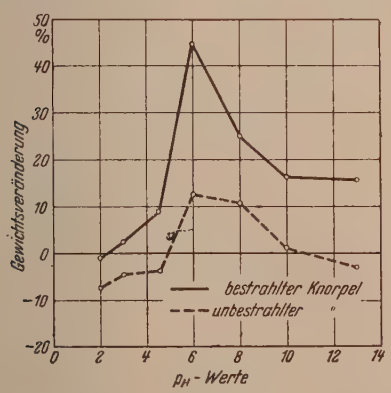


Fig. 2

Neben der ersten Frage nach der Reproduzierbarkeit wird dadurch aber gleichzeitig auch auf die zweite Frage nach der Lokalisation eine Antwort erteilt. Auf die Quellflüssigkeit scheint sich demnach der Strahleneinfluß nicht auszuwirken. Nur der Quellkörper unterliegt in den bisherigen von uns angestellten Versuchen einer Beeinflussung.

Tabelle III.

Unbestrahlt Proz.	Bestrahlt Proz.	Differenz Proz.
101	133	32
99	119	20
113	144	31
112	138	26
118	141	23
108	139	25

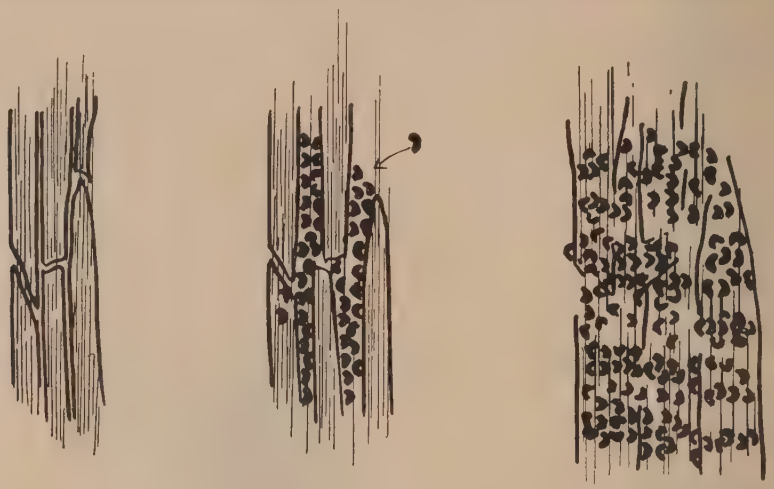
Ist nun die biologische Zelle als solche in diesen Quellkörpern für das Zustandekommen des Effektes von Bedeutung? Die Antwort darauf lautet: nein. Damit ist der Übergang der experimentellen Pathologie von der Größenordnung der Zelle zu der des Moleküls gegeben[3]). Sehr bald konnte nämlich festgestellt werden, daß die Veränderung des Quellungsmaximums auch an Produkten hervorgerufen werden konnte, die keine biologischen Zellen enthielten. In Tabelle III sind 6 Bestrahlungsversuche an gereinigter käuflicher Gelatine wiedergegeben. Eine Bedingung allerdings muß erfüllt sein: Die Produkte müssen einen sog. „makromolekularen" Bau besitzen[4]). Auf Grund von Untersuchungen, aus denen sich jetzt schon fast ein neuer Wissenschaftsweg entwickelt hat, weiß man, daß die chemischen Grundbausteine der natürlichen Gewebe und Produkte unverhältnismäßig groß sind. Eine besondere Art dieser Grundbausteine kann man sich als lange fadenförmige „Kettenmoleküle" denken. Die Vorstellungen gehen nun weiter dahin, daß die einzelnen Ketten sich bleistiftbündelartig zusammenlagern. Diese Bündel sind ineinander verschoben, so daß einige der Ketten auch zwei Bündeln gleichzeitig angehören können.

Diese bündelartigen Gebilde nennt man Mizelle. Man spricht von einem mizellaren Aufbau dieser Stoffe. Die Eigenart vieler Naturprodukte ist bedingt durch diesen Bau. Eine Quellung derartiger Körper tritt nun ein, wenn Flüssigkeitsmoleküle die Zwischenräume zwischen den einzelnen Mizellen ausfüllen (intermizellare Quellung). In weiterer Folge kann auch intramizellare Quellung eintreten, bei der die Flüssigkeit zwischen die einzelnen Hauptvalenzketten

[2]) K. Staunig und J. Löbering, Strahlentherapie **62**, 73 (1938); Radiologische Rundschau (im Druck).

[3]) S. a. Schade, Molekularpathologie der Entzündung (Dresden 1932).

[4]) S. a. J. Löbering, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1963 (1937).



Ungequollen Intermizellare Quellung Intramizellare Quellung. Zerstörung der Mizelle.

Fig. 3

der Mizelle gelangt. Beidemale stehen einer völligen Auflösung Kräfte entgegen, die die Mizelle selbst und auch untereinander zusammenhalten. Man nennt sie Molkohäsionen und sie sind van der Waals'scher Art. Genau so, wie die Makromoleküle gerade den meisten Naturprodukten ihre charakteristischen Eigenschaften verleihen, wie sie also deren Quellfähigkeit, oft auch Elastizität und Biegsamkeit bestimmen, so rufen sie ebenfalls eine außerordentlich hohe Zähflüssigkeit hervor, wenn sie in Lösung gebracht werden (z. B. Lösungen von Gelatine oder Agar in Wasser). Diese Zähflüssigkeit oder Viskosität ist deshalb Ursache eifrigen und eingehenden Studiums geworden, weil man aus ihr viele wichtige Erkenntnisse in Richtung der „Hochpolymeren" — wie diese ganze Körperklasse genannt wird — erhalten kann.

Es ist deshalb äußerst interessant und wichtig, daß genau so wie vorher die Quellbarkeit der festen Produkte auch die Viskosität ihrer Lösungen durch die Bestrahlung völlig analog beeinflußt werden kann[5]). Im letzten Fall besitzen wir nun infolge der günstigen Versuchsbedingungen die Möglichkeit, den Effekt auch quantitativ zu reproduzieren. Wir können somit jetzt drei parallele Systeme auf einen Röntgeneffekt betrachten.

Tabelle IV.

System	Knorpel: destilliertes Wasser	Gelatine: destilliertes Wasser	Gelatine in Wasser
	Holz: verdünnte Säuren	Zellulose: verdünnte Säuren	Zellulose in Wasser
Messung	Quellungsgrad		Viskosität

System III gestattet immer die sauberste Versuchsführung, ja sie ermöglicht sogar, den Einfluß zeitlich während der Bestrahlung zu verfolgen. Auf der Abszisse ist die Zeit in Min. aufgetragen, auf der Ordinate der Bestrahlungseffekt, welcher sich hier in der Verminderung der Viskosität zu erkennen gibt. Der Viskositätsverminderung entspricht eine erhöhte „Fließgeschwindigkeit", welche gemessen wird und hier die Höhe der Ordinate bestimmt.

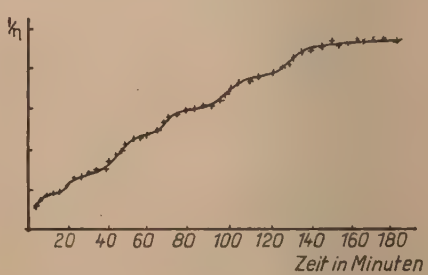


Fig. 4

[5]) Der Strahleneinfluß auf die Viskosität von Solen ist schon lange bekannt und in besonders eingehender Weise von Fernau und Wo. Pauli untersucht worden. Es sei auch auf die neuesten Arbeiten von H. Q. Woodard, J. physik. Chem. **36**, 2543 (1932); **42**, 47 (1938), u. a. hingewiesen. Siehe auch J. Löbering, Kinetik und Viskosität, zwei Probleme bei den Hochpolymeren, Vortrag auf der Reichsarbeitstagung der Deutschen Chemiker in Bayreuth (1938).

Sie hat ferner völlig eindeutig gezeigt, daß der beobachtete Effekt irreversibel ist.

Auf Grund aller bisheriger Versuche können wir demnach als Antworten auf die oben gestellten Fragen geben:

1. Der Röntgeneffekt ist reproduzierbar, meßbar und zeitlich verfolgbar.

2. Die Bedingung für sein Auftreten ist ein makromolekularer Bau der untersuchten Substrate. Das Vorhandensein biologischer Zellen ist von untergeordneter Bedeutung.

Es ist vielleicht auch noch zu bemerken, daß Veränderungen, die in dieser Richtung durch Bestrahlung hervorgerufen werden, in vivo sich aus zwei Faktoren zusammensetzen.

I. Einfluß auf die feste Gewebssubstanz.

II. Einfluß auf die Viskosität der sie umgebenden Körperflüssigkeiten, die ja oft Lösungen makromolekular gebauter Stoffe darstellen (z. B. Serum).

Beide Einflüsse addieren sich zu den beobachteten Quellungs- oder Entquellungserscheinungen in der bestrahlten Zone.

Wir wissen zwar noch nicht, was bei unseren Untersuchungen herauskommt, denn sie befinden sich noch im Anfangsstadium. Sicher aber sehen wir das Problem zukünftiger Arbeit voraus: Es handelt sich um die Erschließung einer neuen Größenordnung in der Medizin, so wie seinerzeit das Mikroskop eine solche erschlossen hat. Die Röntgenstrahlen sind dafür das experimentelle Mittel. Darum ergibt sich, daß die zukünftige Aufgabe der Röntgenologie darin besteht, ihre Untersuchungen in das submikroskopische Gebiet auszudehnen.

Zusammenfassung.

1. Die Quellfähigkeit verschiedener tierischer Gewebe wird durch Röntgenbestrahlung verändert.

2. Die Veränderung geschieht im Sinn einer Erhöhung oder Erniedrigung des Quellungsmaximums.

3. Es kann gezeigt werden, daß die biologische Zelle für diesen Effekt nicht verantwortlich zu machen ist.

4. Bedingung für sein Auftreten ist der makromolekulare Bau der Quellsubstanzen.

5. Eine dazu analoge Erscheinung ist die Veränderung der Viskosität von Solen ähnlich gebauter Substanzen.

6. In allen bisher beobachteten Fällen war die Erscheinung irreversibel.

7. Die Bedeutung des Röntgeneffektes für die Medizin liegt darin, daß a) eine submikroskopische Untersuchungsmethode erschlossen wird, und b) das Röntgentherapieproblem von dem neuen Gesichtswinkel elektroosmotischen Ausgleichs betrachtet wird.

Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate.

VII. Über ein Weichmachungsverfahren bei der mit Aluminiumseifenlösungen behandelten Zellulosefolie. (Über feuchtigkeitsechtes Cellophan, IV.)

Von Kisou Kanamaru, Akira Shiratori und Takayoshi Nakamura.

(Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Eingegangen am 17. März 1938.)

Wie die Autoren in der vorangehenden Mitteilung[1]) darauf hingewiesen haben, wäre als ein Weichmachungsverfahren für Zellulosefolie unter Erhaltung der Feuchtigkeitsechtheit der Membran die folgende Methode sehr interessant:

Die auf die in der vorangehenden Mitteilung beschriebene Weise durch Adsorption von Al-Seife wasserfest gewordene Membran, d. h. die Al-Seife in fixierter Form enthaltende Zellulosefolie läßt sich unter Vermittlung der hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der Seife mit ebenfalls unpolaren, also hydrophoben öligen Stoffen, die sich zur Weichmachung der Folie gut eignen, vorzüglich kombinieren, so daß damit der Folie eine genügende Biegsamkeit unter Erhaltung der Wasserfestigkeit verliehen wird.

Über die Nachbehandlung solcher mit Aluminiumseifenlösungen auf die in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Weise vorbehandelten Membranen mit Weichmachungsmitteln zwecks Verleihung von Nachgiebigkeit soll nun in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Bestimmung der Sorptionsisotherme, der Wasserdampfdurchlässigkeit und der mechanischen Eigenschaften sowie die Beobachtung des

[1]) K. Kanamaru, A. Shiratori und T. Nakamura, Kolloid-Z. **84**, 50 (1938).

Ladungszustandes der Membranen wurde nach dem von den Autoren in der vorangehenden Arbeit mitgeteilten Verfahren ausgeführt.

A. Nachbehandlungsmethode der Membranen mit hydrophoben Weichmachungsmitteln.

I. Weichmachungsmittel.

Als Weichmachungsmittel wurden die folgenden benutzt:

1. Zetylalkohol von Takeda (Japan), gelöst in Alkohol,
2. Rizinusöl des Handels, gelöst in Alkohol,
3. Paraffinwachs (Schmelzpunkt 54—55° C), gelöst in Petroleumbenzin,
4. gehärtetes Öl (Schmelzpunkt 53° C), gelöst in Petroleumbenzin.

Sie wurden in den betreffenden Lösungsmitteln gewöhnlich in 1 proz. Konzentration gelöst, welche gerade geeignet ist, das gute Aussehen der Folie nicht zu beeinträchtigen. Bei Rizinusöl wurden verschiedene Konzentrationen (1—20 Proz.) verwandt, um die Beziehung zwischen der Konzentration der Lösung und dem Sorptionsvermögen der damit behandelten Probe klarzustellen.

II. Die Nachbehandlungsmethode.

3 g der mit Aluminiumseifenlösungen verschiedener Konzentrationen auf die in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Weise vorbehandelten Membranen wurden jeweils in eine Lösung der obengenannten Weichmachungsmittel eingetaucht, darin bei 100° C über Nacht stehengelassen, herausgenommen, zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier abgepreßt, um die oberflächlich anhaftende Lösung aufsaugen zu lassen, in einem Vakuumtrockenschrank bei 40° C während 6—8 Stunden getrocknet und endlich in einem P_2O_5-Exsikkator aufbewahrt, bevor sie für die Versuche verwandt wurden.

III. Der Vergleich der Eigenschaften der nach dem vorliegenden Verfahren wasserfest gemachten Zellulosefolie mit der gewöhnlichen, im Handel befindlichen wasserfesten bzw. wetterfesten Folie aus Zellulose bzw. ihren Derivaten.

Die Eigenschaften der nach dem vorliegenden Verfahren wasserfest gemachten Zellulosefolie, besonders ihre hygroskopischen Eigenschaften (sowohl die Sorptionsisotherme wie auch die Sorptionsgeschwindigkeit) und Wasserdampfdurchlässigkeit wurden mit den entsprechenden der gewöhnlichen im Handel befindlichen aus Zellulose bzw. deren Derivaten bestehenden wasserfesten Membranen verglichen und die praktische Bedeutung unseres Verfahrens geprüft. Zu diesem Vergleich wurden folgende Produkte verwandt.

1. Von Glyzerin befreite Viskosefolie. Das gewöhnliche im Handel befindliche Cellophan wurde durch Extraktion mit häufig gewechseltem kochendem Wasser von Glyzerin befreit, in einem Vakuumtrockenschrank bei 50° C während 8 Stunden getrocknet und in einem P_2O_5-Exsikkator aufbewahrt.

2. Wasserfestes Cellophan des Handels. Das Cellophan von etwa 30 qcm Breite wurde erst in Stücke von etwa 1 × 4 cm zerschnitten, in einem Vakuumtrockenschrank bei 50° C getrocknet und in einem P_2O_5-Exsikkator aufbewahrt.

Bei der Vorbereitung zur Messung der Sorptionsisotherme dieser Folie wurde ein so vorbereitetes Folienstück an seinem Rande mit Kollodium bestrichen.

Diese Prozedur war zur Vorbereitung zum Sorptionsversuche an einer solchen Folie unbedingt nötig; denn das sogenannte wasserfeste Cellophan des Handels besteht aus Viskosefolie mit einem Überzug von gewissen hydrophoben Lackschichten. Daher ist bei einem solchen geschnittenen Folienstück zu befürchten, daß die Feuchtigkeit von dem beschnittenen Rande aus entlang der Berührungsfläche zwischen dem hydrophoben Überzug und der hydrophilen Unterlage (Zellulose) in das Innere der Membran eindringt. Bei Verwendung dieser Folie zur Messung ihrer Durchlässigkeit war aber dieses Verfahren nicht nötig, da dabei der beschnittene Rand des Folienstückes mit Quecksilber vergossen wurde.

3. Azetylzellulosepräparat. Zum Sorptionsversuche wurde eine technische Probe (Zellit) der I. G., welche vorher gut getrocknet und in einem P_2O_5-Exsikkator lange aufbewahrt worden war, benutzt. Zur Durchlässigkeitsmessung wurde diese Probe in Azeton in 1 proz. Konzentration gelöst, mit dieser Lösung eine auf Quecksilber schwimmende Glasplatte übergossen und dann das Azeton durch Verdampfen entfernt, indem die Schale, in der sich das Quecksilber befand, in einem Vakuumexsikkator über P_2O_5 gesetzt und durch den Exsikkator kleine Mengen trockener Luft fortwährend durchgeleitet wurden.

4. Benzylzellulosepräparat. Das Benzylzellulosepräparat wurde durch Reinigung einer technischen Probe nach dem von den Autoren früher mitgeteilten Verfahren erhalten und in einem P_2O_5-Exsikkator lange aufbewahrt, bevor es für die Versuche verwandt wurde.

Zur Durchlässigkeitsmessung wurde das Präparat in Alkohol-Benzol-Gemisch (1:9) in 1 proz.

Konzentration gelöst und daraus eine Membran wie oben hergestellt.

5. Nitrozellulosefolie. Eine Probe von Nitrozellulose (Stickstoffgehalt 13,38 Proz.) wurde durch Nitrierung gereinigter Ramiefasern nach gewöhnlichem Verfahren erhalten. Sie wurde in Äthyläther-Äthylalkohol-Gemisch (1:1) in 1 proz. Konzentration gelöst und daraus eine Membran wie oben hergestellt, welche zur Durchlässigkeitsmessung diente.

Die Dicke jeder einzelnen Folienprobe wurde jedesmal bei der Durchlässigkeitsmessung mittels eines Mikrometers gemessen.

Versuchsergebnisse.

Für die absorbierte Feuchtigkeitsmenge der mit 1 proz. Zetylalkohollösung in Äthylalkohol nachbehandelten Präparate in Abhängigkeit von der Konzentration der zur Vorbehandlung benutzten Seifenlösungen sind die Ergebnisse in Tabelle I wiedergegeben. Fig. 1 zeigt das Verhältnis der Konzentration der Seifenlösung zur absorbierten Feuchtigkeit der damit behandelten Membranen bei 30 und 70 Proz. rel. Feuchtigkeit.

Um einen Überblick über den Einfluß der Nachbehandlung auf die hygroskopischen Eigenschaften der nur mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Membranen zu erhalten, wurden die Ergebnisse für die nur mit Aluminiumseifenlösung vorbehandelten Membranen ohne Nachbehandlung auch gleichzeitig graphisch zusammengestellt.

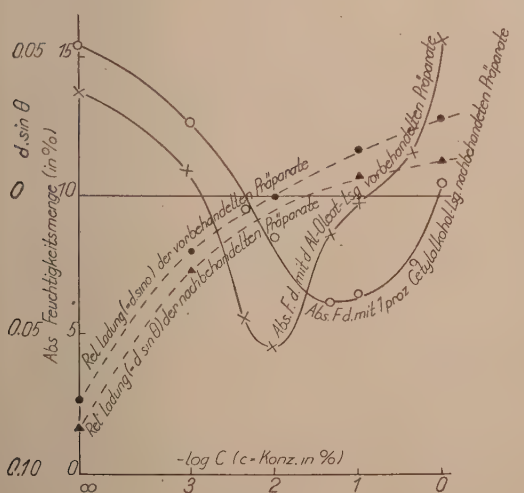


Fig. 1a.
Seife: Al-Oleat. Weichmachungsmittel: Zetylalkohol.

Tabelle I.

Konz. d. Seife Proz.	Weichmach.-mittel	Rel. Feuchtigkeit (Proz.)	Absorb. Feuchtigkeitsmenge (Proz.)	Relativer Wert des ζ-Potentials
		Al-Oleat		
1	Zetylalk.	18,52	5,88	d=(+)0,07
		47,23	8,82	sin θ= 0,1746
		71,47	10,78	$d$sin θ=(+)0,01222
		83,51	12,72	
		97,40	18,95	
0,5	Zetylalk.	18,52	3,43	
		47,23	5,39	—
		71,47	8,82	—
		83,51	10,04	—
		97,40	13,23	
0,1	Zetylalk.	22,98	2,79	
		43,86	5,08	d=(+)0,10
		70,04	6,60	sin θ= 0,0912
		82,67	7,99	$d$sin θ=(+)0,00912
		92,52	10,15	
0,05	Zetylalk.	18,85	1,94	
		37,04	3,88	—
		67,10	6,07	—
		82,59	7,04	—
		97,57	10,67	
0,01	Zetylalk.	22,98	4,85	
		49,67	7,39	—
		72,40	8,78	—
		84,69	10,16	—
		98,14	15,01	
0,005	Zetylalk.	22,98	4,80	
		49,67	7,91	—
		72,40	10,07	—
		84,69	11,99	—
		98,24	18,10	
0,001	Zetylalk.	22,98	6,94	
		49,67	10,20	d=(—)0,15
		72,40	13,46	sin θ= 0,1765
		84,69	15,51	$d$sin θ=(—)0,02648
		98,24	23,26	
		Al-Naphthenat		
1	Zetylalk.	—	—	d=(+)0,10
				sin θ= 0,1590
				$d$sin θ=(+)0,01590
0,5	Zetylalk.	20,88	6,57	
		45,37	9,39	—
		74,33	12,20	—
		85,95	16,90	—
		94,29	21,59	
0,1	Zetylalk.	16,29	2,80	
		41,17	6,54	d=(—)0,09
		65,50	8,41	sin θ= 0,1526
		82,42	10,98	$d$sin θ=(—)0,01373
		93,20	17,29	
0,05	Zetylalk.	16,29	2,84	
		41,17	5,09	—
		65,51	7,11	—
		82,42	10,90	—
		93,20	18,48	

Fortsetzung der Tabelle I.

Konz. d.Seife Proz.	Weichmach.-mittel	Rel. Feuchtigkei (Proz.)	Absorb. Feuchtigkeitsmenge (Proz.)	Relativer Wert des ζ-Potentials
Al-Naphthenat				
0,01	Zetylalk.	33,75	4,22	
		50,09	5,52	—
		66,17	6,49	—
		82,42	9,09	—
		91,18	12,99	
0,005	Zetylalk.	33,75	4,90	
		50,09	6,94	—
		66,17	8,16	—
		82,42	10,61	—
		91,18	15,51	
0,001	Zetylalk.	29,29	5,66	
		45,05	7,55	—
		64,23	9,01	—
		79,39	11,79	—
		90,92	16,03	
Al-Stearat				
0,05	Zetylalk.	19,78	2,43	
		34,35	4,05	—
		62,55	7,30	—
		82,42	9,29	—
		94,12	11,50	
0,01	Zetylalk.	19,78	2,81	
		34,35	5,15	d=(—)0,08
		62,55	7,96	$\sin\theta$= 0,1650
		82,42	9,60	$d\sin\theta$=(—)0,01320
		94,12	12,17	
0,005	Zetylalk.	19,78	2,50	
		34,35	5,66	—
		62,55	7,90	—
		82,42	9,32	—
		94,12	10,64	
Al-Oleat, Al-Naphthenat, Al-Stearat				
0	Zetylalk.	16,50	2,54	
		29,05	5,38	d=(—)0,49
		43,94	9,23	$\sin\theta$= 0,1720
		57,25	12,69	$d\sin\theta$=(—)0,08428
		78,39	18,46	

Tabelle II sowie Fig. 2 geben die Versuchsergebnisse wieder, wobei als Weichmachungsmittel Rizinusöl, gehärtetes Öl und Paraffinwachs verwandt wurden.

Die Ergebnisse für die Durchlässigkeit von Wasserdampf an den mit Aluminiumoleatlösungen verschiedener Konzentrationen vorbehandelten und nachher mit 1 proz. Zetylalkohollösung in Äthylalkohol nachbehandelten Membranen sind in Tabelle III zusammengestellt und in Fig. 3a graphisch wiedergegeben. Fig. 3b zeigt die Beziehung zwischen der Konzentration der Seifenlösungen (in Gewichtsproz.) und dem Diffusions-

Tabelle II.

Konz. d.Seife Proz.	Weichmach.-mittel	Rel. Feuchtigkeit (Proz.)	Absorb. Feuchtigkeitsmenge (Proz.)	Relativer Wert des ζ-Potentials
Al-Oleat				
1	Rizinusöl	17,34	2,72	
		37,21	5,43	—
		61,28	8,15	—
		80,28	10,05	—
		95,38	18,46	
0,5	Rizinusöl	17,34	2,54	
		37,21	5,37	—
		61,28	7,91	—
		80,28	9,89	—
		95,38	17,51	
0,1	Rizinusöl	17,34	2,23	
		37,21	4,47	d=(—)0,06
		61,28	7,36	$\sin\theta$= 0,0250
		80,28	9,12	$d\sin\theta$=(—)0,0015
		95,38	15,64	
0,05	Rizinusöl	15,82	3,75	
		41,00	6,18	—
		64,06	9,69	—
		80,31	12,50	—
		95,13	19,68	
0,01	Rizinusöl	15,82	4,04	
		41,00	6,83	d=(—)0,15
		64,06	9,94	$\sin\theta$= 0,1665
		80,31	13,35	$d\sin\theta$=(—)0,02498
		95,13	20,19	
0,005	Rizinusöl	15,82	4,08	
		41,00	6,95	—
		64,06	10,55	—
		80,31	14,15	—
		95,13	20,86	
0	Rizinusöl	10,10	2,46	
		18,02	3,86	
		30,56	5,84	d=(—)0,42
		42,94	8,24	$\sin\theta$= 0,1645
		52,87	9,95	$d\sin\theta$=(—)0,0015
		66,59	12,62	
		79,05	15,02	
0,05	Gehärtetes Öl	22,22	3,31	
		43,10	6,35	d=(—)0,17
		60,02	7,73	$\sin\theta$= 0,0612
		82,08	10,77	$d\sin\theta$=(—)0,0105
		92,01	12,43	
0,01	Gehärtetes Öl	22,22	2,96	
		43,10	6,23	d=(—)0,36
		60,02	8,90	$\sin\theta$= 0,0750
		82,08	11,28	$d\sin\theta$=(—)0,0270
		92,01	13,35	
0,005	Gehärtetes Öl	22,22	1,99	
		43,10	4,65	—
		60,02	6,82	—
		82,08	9,15	—
		92,01	11,48	

Fortsetzung der Tabelle II.

Konz. d. Seife Proz.	Weichmach.-mittel	Rel. Feuchtigkeit (Proz.)	Absorb. Feuchtigkeitsmenge (Proz.)	Relativer Wert des ζ-Potentials
		Al-Oleat		
0	Gehärtetes Öl	10,10	2,83	$d = (-)0{,}21$
		18,02	4,71	$\sin\theta = 0{,}1645$
		30,56	6,41	$d\sin\theta = (-)0{,}0345$
		42,94	8,36	
		52,87	9,41	
		66,59	11,11	
		79,05	12,94	
0,05	Petrol.-paraffin	17,09	1,74	$d = (-)0{,}24$
		36,70	4,18	$\sin\theta = 0{,}0246$
		62,72	8,36	$d\sin\theta = (-)0{,}0059$
		78,54	10,45	
		97,99	19,51	
0,01	Petrol.-paraffin	17,09	2,82	$d = (-)0{,}60$
		36,70	5,63	$\sin\theta = 0{,}0250$
		62,72	8,22	$d\sin\theta = (-)0{,}0150$
		78,54	11,26	
		97,99	19,01	
0,005	Petrol.-paraffin	17,09	1,20	—
		36,70	4,18	—
		62,72	7,57	—
		78,54	10,35	—
		97,99	18,32	
0	Petrol.-paraffin	10,10	0,61	$d = (-)0{,}21$
		18,02	2,13	$\sin\theta = 0{,}1645$
		30,56	4,27	$d\sin\theta = (-)0{,}0345$
		42,94	5,95	
		52,87	7,46	
		66,59	9,76	
		79,05	11,59	

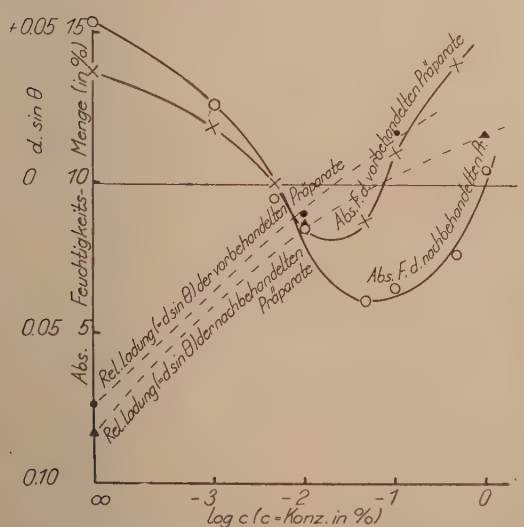


Fig. 1b. Seife: Al-Naphtenat. Weichmachungsmittel: Zetylalkohol.

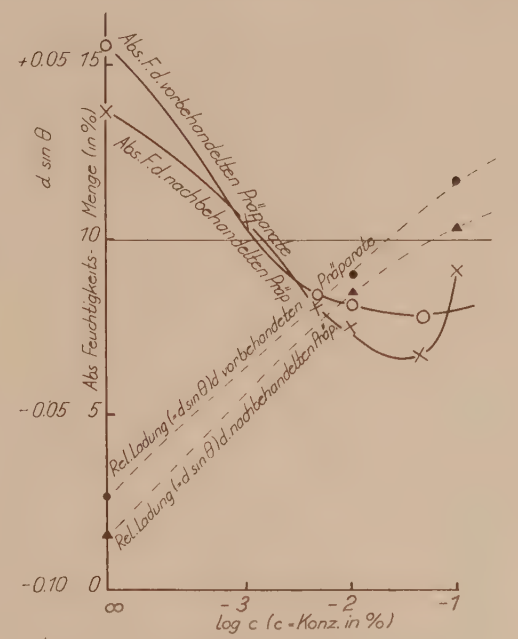


Fig. 1c. Seife: Al-Stearat. Weichmachungsmittel: Zetylalkohol.

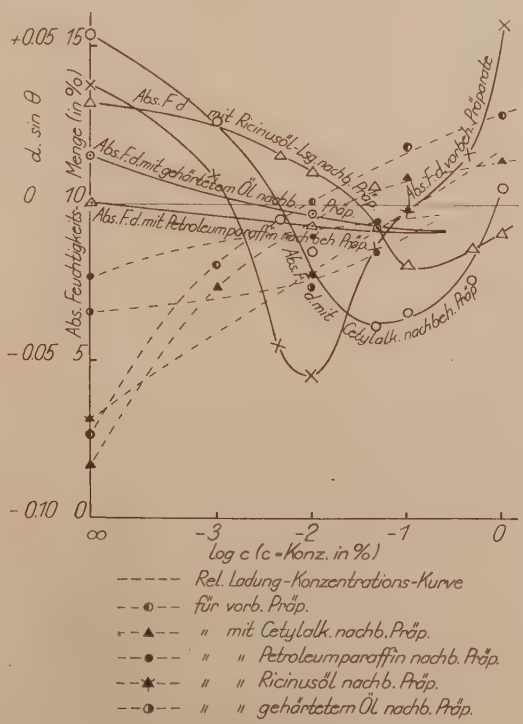


Fig. 2. Seife: Al-Oleat.

Tabelle III.

Konz. d. Seife	Weichmachungsm.	Zeit in Stdn.	w	I
		Al-Oleat		
1 Proz.	Zetylalk.	0	0	—
		1	0,6	44,07
		2	1,6	33,19
		3	2,6	30,62
		4	3,6	29,47
		5	4,5	29,47
		6	5,6	28,44
		7	6,7	27,72
0,1 Proz.	Zetylalk.	0	0	—
		1	0,7	63,19
		2	2,2	40,22
		3	3,8	34,93
		4	5,6	31,59
		5	7,0	31,59
		6	8,0	33,19
		7	9,0	34,38
0,01 Proz.	Zetylalk.	0	0	—
		1	0,4	66,40
		2	1,2	43,78
		3	2,1	37,49
		4	3,0	35,62
		5	3,9	35,21
		6	4,0	35,19
		7	5,1	35,23
0,001 Proz.	Zetylalk.	0	0	—
		1	0,5	40,85
		2	1,8	22,69
		3	3,1	19,77
		4	3,9	20,94
		5	4,9	20,83
		6	5,7	21,48
		7	—	—
0 Proz.	Zetylalk.	0	0	—
		1	1,1	31,93
		2	2,7	17,88
		3	4,4	16,44
		4	6,0	16,07
		5	7,6	15,87
		6	9,1	15,91
		7	10,6	15,93

widerstand der damit behandelten Membranen gegenüber Dampf nach 2stündiger Zeitdauer vom Beginn des Versuches an bei 74 Proz. rel. Feuchtigkeit; dabei wurden auch die Ergebnisse für die nur mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Membranen zusammen dargestellt.

Die Ergebnisse für die Sorptionsisotherme, die Sorptionsgeschwindigkeit sowie die Wasserdampfdurchlässigkeit verschiedener wasserfester Proben sind in Tabelle IV und in Fig. 4–6 wiedergegeben.

Tabelle V sowie Fig. 7 zeigen die Reißfestigkeits- bzw. Reißdehnungswerte verschiedener Proben. Einige der Versuchsergebnisse bezüglich des Ladungszustandes werden zusammen mit denen der Sorptionsversuche in Tabelle I sowie in Fig. 1 gezeigt.

Tabelle IV.

Sorptionsisotherme		Geschw. d. Feuchtigkeitsaufnahme		Diffusionsgeschw. des Wasserdampfes		
Rel. Feuchtigkeit (Proz.)	Absorb. Feuchtmenge (Proz.)	Zeit in Min.	Abs. Feucht. in Proz.	Zeit in Stdn.	w	I
		Von Glyzerin befreites Cellophan.				
10,28	3,76	2	4,2	0	0	—
		4	9,1			
21,21	7,69	6	9,8	1	1,5	16,7
		8	10,3			
		10	10,5	2	3,0	16,7
44,07	10,20	12	10,7			
		16	10,9	3	4,6	16,5
61,37	12,34	20	11,0			
		25	11,1	4	6,1	16,6
		35	11,2			
79,80	15,56	50	11,4	5	7,5	16,7
		70	11,7			
		90	11,7	6	9,0	16,7
95,18	21,65	120	11,7	7	10,4	17,0
		Wasserfestes Cellophan des Handels.				
16,74	2,41	2	4,82	0	0	—
		4	5,80			
		6	6,84			
34,92	4,16	8	7,37	1	1,4	13,5
		10	7,76			
52,46	9,38	12	8,21	2	3,3	11,5
		14	8,49			
75,07	12,87	16	8,79	3	5,0	11,4
		18	8,95			
		20	9,21	4	6,5	11,7
95,61	22,78	25	9,59			
		30	9,77	5	8,3	11,4
		35	9,91			
		40	9,94	6	9,6	11,8
		45	9,94			
		50	9,94	7	11,8	11,2
		60	9,94			
		70	9,94			
		Mit Al-Oleat vorbehandeltes Cellophan.				
42,85	1,61	2	3,79	0	0	—
		4	4,25			
55,64	3,49	6	4,47	1	0,5	50,7
		8	4,54			
68,27	4,29	10	4,55	2	1,5	33,8
		12	4,56			
		14	4,57	3	2,0	30,4
		16	4,58			
73,66	5,36	18	4,59	4	4,0	25,3
		20	4,59			
97,99	10,18	25	4,59	5	4,9	25,8
		30	4,59			
		40	4,59	6	6,4	23,7
		50	4,59	7	7,5	23,6

Fortsetzung der Tabelle IV.

Sorptionsisotherme: Rel. Feuchtigkeit (Proz.)	Sorptionsisotherme: Absorb. Feucht.-menge (Proz.)	Geschw. d. Feuchtigkeitsaufnahme: Zeit in Min.	Geschw. d. Feuchtigkeitsaufnahme: Abs. Feucht. in Proz.	Diffusionsgeschw. des Wasserdampfes: Zeit in Stdn.	Diffusionsgeschw. des Wasserdampfes: w	Diffusionsgeschw. des Wasserdampfes: I
Durch Nachbehandlung mit Zetylalkohol aus dem mit Al-Oleat vorbehandeltem Präparate erhaltenes Cellophan.						
18,85	1,94	2	4,32	0	0	—
		4	4,96			
		6	5,23	1	0,4	66,40
37,04	3,88	8	5,51			
		10	5,59	2	1,2	43,78
		12	5,64			
67,10	6,07	14	5,67	3	2,1	37,49
		16	5,69			
		18	5,70	4	3,0	35,62
82,59	7,04	20	5,71			
		25	5,71	5	3,9	35,21
		30	5,71			
97,57	10,07	35	5,71	6	4,0	35,19
		40	5,71			
		50	5,71	7	5,1	35,23
Nitrozellulosefolie.						
25,51	0,84	2	1,12	0	0	—
		4	1,41			
		6	1,69			
46,98	1,42	8	1,85	1	0,8	26,6
		10	2,03			
		12	2,09	2	2,4	17,7
63,06	2,16	14	2,17			
		16	2,25	3	3,8	16,8
		18	2,28			
89,83	4,02	20	2,31	4	4,7	18,0
		25	2,33			
		30	2,34	5	5,8	18,3
		35	2,40			
		40	2,40	6	6,9	18,5
		50	2,40	7	9,0	16,5
Azetylzellulosefolie.						
25,51	1,68	2	2,52	0	0	—
		4	2,92			
		6	3,36	1	0,5	8,8
46,98	3,35	8	3,78			
		10	4,20	2	0,8	11,0
		12	4,36			
63,06	4,74	14	4,52	3	1,4	9,4
		16	4,58	4	1,9	9,2
		18	4,62			
89,83	10,89	20	4,62	5	2,3	9,6
		25	4,62	6	3,0	8,8
		30	4,62	7	3,6	8,9
Benzylzellulosefolie.						
25,51	0,46			0	0	—
				1	0,8	20,7
46,98	0,61			2	1,5	22,1
				3	2,5	19,9
63,06	0,61			4	3,3	20,1
				5	4,0	20,7
89,83	1,23			6	4,7	21,2
				7	5,5	21,2

Tabelle V.

Art der Seife	Konz. der Seife in Proz.	Weichmachgs.-Mittel	Reißfestigkeit in kg/cm Breite	Dehnung in Proz.
	0	Zetylalk.	2,40	12,67
Al-Oleat	1	Zetylalk.	2,42	10,95
	0,5		2,58	14,40
	0,1		2,60	11,40
	0,05		2,52	13,58
	0,01		2,49	12,90
	0,005		2,42	12,20
	0,001		2,42	11,70
Al-Naphthenat	1	Zetylalk.	2,24	12,82
	0,5		2,28	10,98
	0,1		2,07	10,50
	0,05		1,96	9,57
	0,01		2,11	11,88
	0,005		2,29	13,05
Al-Stearat	0,1	Zetylalk.	2,63	12,97
	0,05		2,60	13,20
	0,01		2,81	15,45
	0,005		2,60	12,00
	0,001		2,56	12,57
	0	Petrol.-paraffin	2,44	10,20
Al-Oleat	1	Petroleum-paraffin	2,84	13,05
	0,5		2,87	12,00
	0,1		2,84	11,75
	0,05		2,78	11,25
	0,01		2,68	10,42
	0,005		2,58	10,80
	0,001		2,58	10,52
Al-Naphthenat	1	Petroleum-paraffin	2,74	13,2
	0,5		2,64	12,8
	0,1		2,57	11,7
	0,05		2,49	11,1
	0,01		2,46	11,4
	0,005		2,37	10,9
Al-Stearat	0,1	Petroleum-paraffin	2,82	14,55
	0,05		2,85	13,20
	0,01		2,95	12,92
	0,005		2,79	12,30
	0,001		2,54	11,70
	0	Rizinusöl	2,30	10,03
Al-Oleat	1	Rizinusöl	2,45	11,25
	0,5		2,35	11,70
	0,1		2,48	10,88
	0,05		2,49	10,80
	0,01		2,35	10,42
	0,005		2,32	10,08
	0,001		2,52	10,08
Al-Naphthenat	1	Rizinusöl	2,33	11,4
	0,5		2,45	13,2
	0,1		2,51	13,1
	0,05		2,49	12,0
	0,01		2,28	11,8
	0,005		2,31	11,8
Al-Stearat	0,1	Rizinusöl	2,52	11,25
	0,05		2,50	12,00
	0,01		2,61	11,85
	0,005		2,74	12,75
	0,001		2,56	14,47

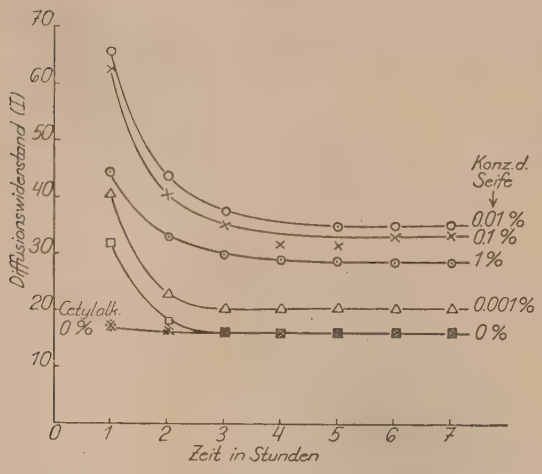


Fig. 3a.
Seife: Al-Oleat. Weichmachungsmittel: Zetylalkohol.

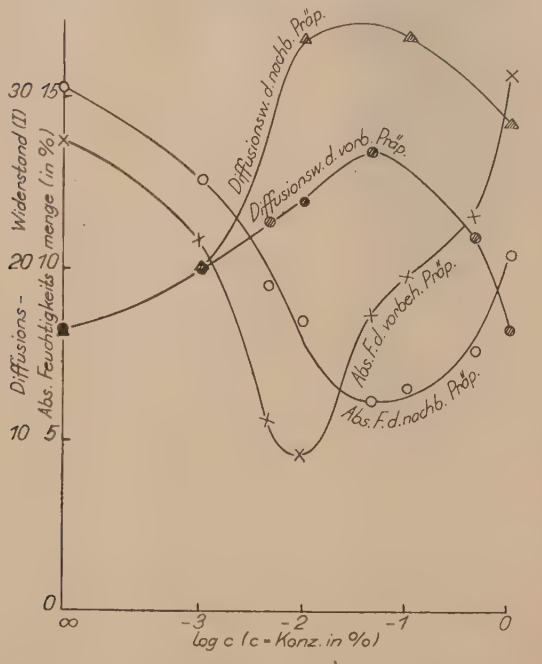

Diffusions- Widerstand (I)
Abs. Feuchtigkeitsmenge (in %)
Diffusionsw. d. nachb. Präp.
Diffusionsw. d. vorb. Präp.
Abs. F. d. vorbeh. Präp.
Abs. F. d. nachb. Präp.
log c (c = Konz. in %)

Fig. 3b.
Seife: Al-Oleat. Weichmachungsmittel: Zetylalkohol.

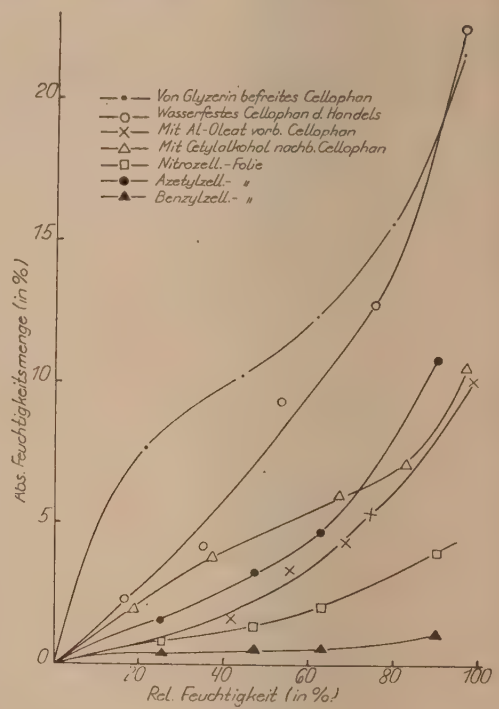


Fig. 4

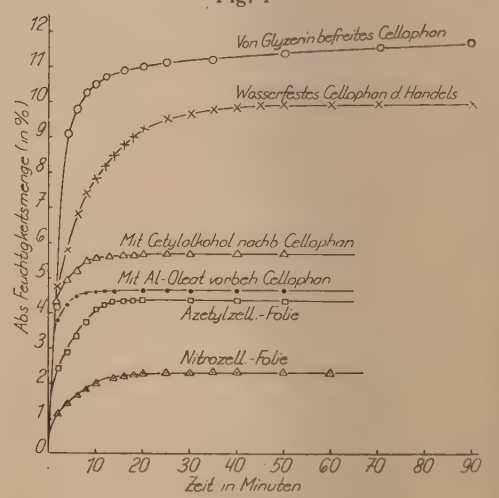


Fig. 5

Diskussion der Ergebnisse.

Es war, wie oben erwähnt, zu vermuten, daß sich, wenn man die Aluminiumseifenlösungen mit vorbehandelten Membranen mit hydrophoben Weichmachungsmitteln nachbehandelt, die Aluminiumseife in fixierter Form enthaltende Zellulosefolie unter Vermittlung der hydrophoben, also organophilen Kohlenwasserstoffketten der Seifen auch mit ebenfalls unpolaren, also hydrophoben Molekeln von Weichmachungsmitteln gut kombinieren bzw. imprägnieren läßt.

Dies wird auch durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in bezug auf den Einfluß der Nachbehandlung auf einige Eigenschaften der Membranen bestätigt:

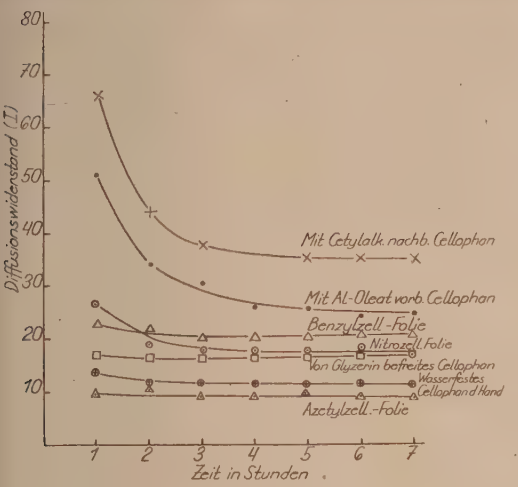


Fig. 6

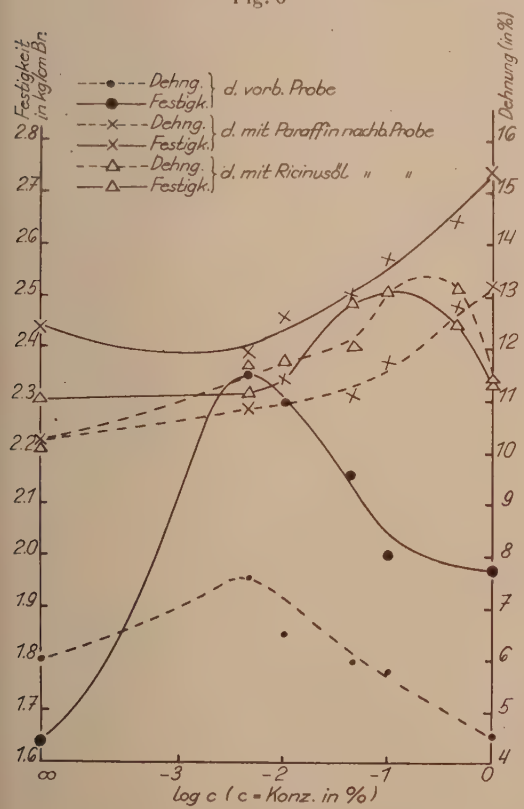


Fig. 7b. Al-Naphterat.

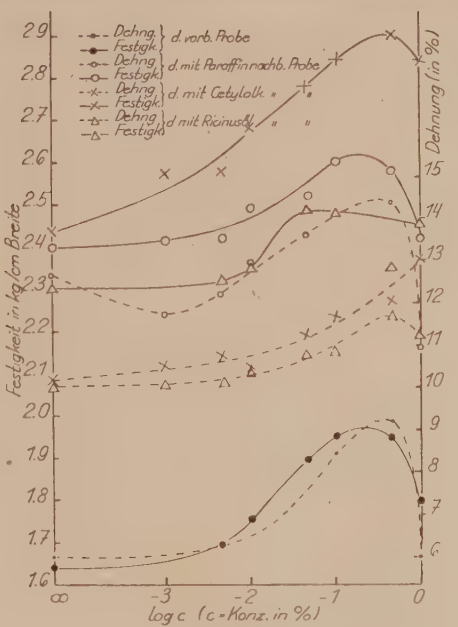


Fig. 7a. Seife: Al-Oleat.

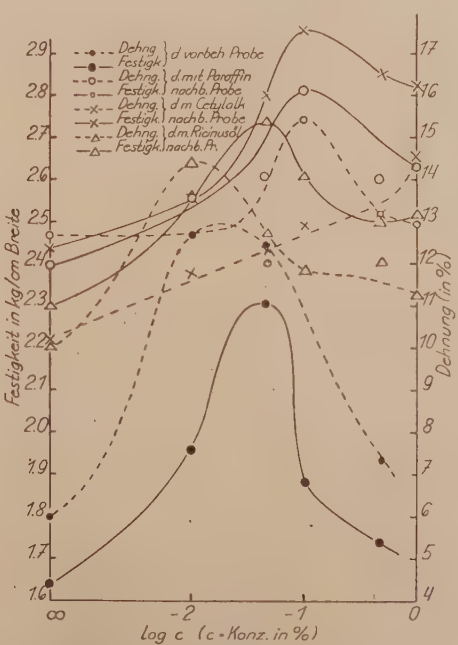


Fig. 7c

1. Die Festigkeit und die Dehnung der Membranen.

Nach dem Tastempfinden allein schon haben die durch Nachbehandlung der mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Membranen mittels Weichmachungsmittel erhaltenen Folienproben etwas größere Geschmeidigkeit im Vergleich zu den nicht behandelten oder nur vorbehandelten Folienproben.

Einen Vergleich mit der Geschmeidigkeit des wasserfesten Cellophans des Handels hält nun diejenige Probe aus, welche durch Nachbehandlung einer durch Adsorption von Aluminiumoleat neutral gemachten Folienprobe mit 1 proz. Zetylalkohollösung in Äthylalkohol erhalten wurde. Durch Nachbehandlung der von Glyzerin befreiten Viskosefolie direkt mit Weichmachungsmitteln kann man aber der Folie eine solche genügende Geschmeidigkeit nicht verleihen.

Dies spricht dafür, daß die hydrophoben Weichmachungsmittel unter Vermittlung der durch die Membran adsorbierten Seifenmolekeln in die innere Struktur hineingesogen werden und dort als Schmiermittel das Miteinandergleiten der Mizellen bewirken, so daß sie damit der Folie eine große Biegsamkeit verleihen. Die in Tabelle V und in Fig. 7 dargestellten Ergebnisse für die Dehnung der Proben werden als quantitativer Beweis dafür angesehen. Denn es ist zu erwarten, daß das bei der Dehnung der Membran eintretende Miteinandergleiten der Mizellen durch ein derartiges Schmiermittel begünstigt wird, so daß die Dehnung vergrößert wird. Wie aus Tabelle V sowie aus Fig. 7 ersichtlich ist, wird in der Tat die Dehnung der mit Aluminiumseifenlösung vorbehandelten Membranen durch die Nachbehandlung mit Weichmachungsmitteln stark vergrößert. Die obige Schlußbetrachtung wird auch dadurch bestätigt, daß diese Dehnungszunahme bei den Präparaten, welche mit Seifenlösungen höherer Konzentration behandelt worden sind, bei denen also die Menge adsorbierter Seife größer ist, besonders stark auftritt.

Es wurde in der vorangehenden Arbeit gefunden, daß die Dehnung der mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Membranen bei allzu hohen Konzentrationen abzusinken anfängt; ganz in entsprechender Weise erniedrigt sich bei allzu hohen Konzentrationen auch die Dehnung der durch Nachbehandlung dieser vorbehandelten Membranen mit Weichmachungsmitteln erhaltenen Folienproben.

Der Grund hierfür ist aber schwierig zu erklären. Die Veränderung der Festigkeitswerte in Abhängigkeit von der Konzentration der Seifenlösung bei den nachbehandelten Proben verläuft ziemlich parallel denen der Dehnungswerte, ganz wie bei den vorbehandelten Proben.

Das Dehnungs- bzw. Festigkeitsmaximum, welches die Dehnungs-, Konzentrations- bzw. Festigkeitskonzentrationskurve der mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Proben zeigt, wird im allgemeinen, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, durch die Nachbehandlung dieser Proben mit Weichmachungsmitteln etwas nach der Seite höherer Konzentration hin verschoben.

Für die theoretische Betrachtung dieser merkwürdigen Tatsachen sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Jedenfalls ist vom praktischen Standpunkt aus die Tatsache von großer Bedeutung, daß sowohl die Dehnung wie auch die Festigkeit der durch Behandlung mit Aluminiumseifenlösungen wasserfest gemachten Membranen durch Nachbehandlung mit hydrophoben Weichmachungsmitteln vergrößert wird.

2. Das Sorptionsvermögen und die Wasserdampfdurchlässigkeit der Membranen.

Wie aus Fig. 1 und 2 ersichtlich ist, wird die allgemeine Gestalt der Sorptionsmengen-Konzentrationskurve der vorbehandelten Proben durch die Nachbehandlung nicht stark verändert. Nur bei der Nachbehandlung mit solchen Weichmachungsmitteln, die den vorbehandelten Proben elektronegative Ladungen (gegenüber Wasser) zu verleihen vermögen, also ihre positiven (bzw. negativen) Ladungen zu erniedrigen (bzw. erhöhen) neigen (z. B. Zetylalkohol, Rizinusöl), verschiebt sich die Kurve mit dem Minimum in das Gebiet höherer Konzentration.

Dies läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß die elektronegative Ladung der Weichmachungsmittel die durch Vorzeichen und Größe verschiedene Ladung der nachzubehandelnden Folienproben überlagert hat[2]). Bei der Behandlung mit solchen Weichmachungsmitteln, die sowohl negative wie auch positive Ladung, also den absoluten Wert der vorbehandelten Proben zu erniedrigen fähig sind und das Nullpotential der durch Vorbehandlung elektroneutral gemachten Probe unverändert lassen, verschiebt sich das Sorptionsminimum nicht und die Kurvenneigung wird nur etwas abgeflacht (siehe Fig. 2).

Der Grund wird wohl darin liegen, daß das sehr kleine Potential oder Nullpotential eines solchen unpolaren hydrophoben Weichmachungsmittels die starke Ladung der nachzubehandelnden Membran überlagert hat, so daß sich sowohl die positiven wie auch die negativen Potentiale erniedrigt haben.

Es ist von großem Interesse, daß bei dem infolge der Neutralisierung der freien elektrischen Ladung der nachzubehandelnden Membran mit der des polaren Weichmachungsmittels herbeigeführten Nullpotentials die Hygroskopizität am

[2]) K. Kanamaru und T. Nakamura, Kolloid-Z. **78**, 86 (1937).

kleinsten ist, während das auf diese Weise erniedrigte bzw. auf Null reduzierte Potential der Zellulose nur zu einer geringen Abnahme der Hygroskopizität führt. Zur theoretischen Betrachtung dieser interessanten Tatsache sind ebenfalls noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Nun wenden wir uns der Interpretation der Wasserdampfdurchlässigkeit der so nachbehandelten Membranen zu.

Wie aus Fig. 3b ersichtlich ist, liegt ein Maximum in bezug auf den Diffusionswiderstand der mit Aluminiumoleatlösungen vorbehandelten und mit 1 proz. Zetylalkohollösung nachbehandelten Folienproben nahe an der Konzentration der Seifenlösung, bei der ein Minimum in bezug auf die Hygroskopizität der auf entsprechende Weise behandelten Proben erreicht ist. Ganz analoge Tatsachen haben wir in der vorangehenden Arbeit auch bei den nur mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Membranen beobachtet. Während aber das Minimum der Hygroskopizität der vorbehandelten Proben durch die Nachbehandlung etwas nach oben verschoben wird, wird gleichzeitig der maximale Diffusionswiderstand eher noch vergrößert.

Das dürfte vermutlich darauf beruhen, daß für die Wasserdampfdurchlässigkeit der Membran von den beiden Arten des Sorptionswassers das Kapillarkondensationswasser, welches in den Kapillarräumen sehr locker gehalten und infolgedessen sehr leicht wieder abgegeben wird, die größere Rolle spielt, während die Hygroskopizität durch den Gesamteffekt der Aufnahme von beiden Wasserarten bestimmt wird, und daß der Effekt der Kapillarkondensation durch Erfüllung der Kapillarräume bei der Nachbehandlung besonders stark behindert wird.

Jedenfalls ist die Ursache der auf die Eigenschaften der Zellulosemembran durch Nachbehandlung mit Weichmachungsmitteln ausgeübten Einflüsse darauf zurückzuführen, daß die Weichmachungsmittel die innere Struktur der Folie durchdrungen haben und dort fixiert worden sind und zwar, wie aus den Versuchsergebnissen bei der Dehnungsmessung hervorgeht, in der Weise, daß die hydrophoben, demnach unpolaren Molekeln der Weichmachungsmittel unter Vermittlung der ebenfalls hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der adsorbierten Seifen durch die Membran aufgenommen werden.

Wie aus Fig. 4 und 5 ersichtlich ist, hält die Feuchtigkeitsfestigkeit der Folienproben, welche mit einigen Aluminiumseifenlösungen vorbehandelt oder durch Nachbehandlung dieser vorbehandelten Proben mit einigen Weichmachungsmitteln unter optimalen Behandlungsbedingungen erhalten wurden, mit der der Azetylzellulosefolie einen Vergleich aus und übertrifft die des „wetterfesten" Cellophans des Handels beträchtlich.

Auch die Ergebnisse für den Diffusionswiderstand der Membran (Fig. 6) zeigen, daß der Widerstand der auf diese Weise behandelten Folienproben sogar den der allgemein als stark wasserfest bekannten Benzylzellulose bzw. Nitrozellulose beträchtlich übertrifft.

Die wider Erwarten geringere Qualität des aus Viskosefolie mit einem Überzug gewisser hydrophober Lackschichten bestehenden sogenannten wasser- bzw. wetterfesten Cellophane des Handels sowohl in bezug auf Feuchtigkeitsfestigkeit wie auch Wasserdampfdiffusionswiderstand spricht vermutlich dafür, daß solche Folienproben beim Fabrikationsprozeß, durch die nachträgliche Handhabung oder bei der Behandlung im Laboratorium sehr leicht mechanischen Verletzungen unterliegen — besonders an der Berührungsfläche zwischen dem hydrophoben Überzug und der hydrophilen Unterlage, und daß derartige verletzte Stellen einen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse sowohl für die Feuchtigkeitsaufnahme wie auch die Wasserdampfdurchlässigkeit der Membran ausüben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Verfahren, die Viskosefolie wasserfest zu machen, welches darin besteht, daß man die Zellulosefolie mit Lösungen elektropositiver Aluminiumseifen höherer organischer Säuren vorbehandelt und die so vorbehandelte Folie mit hydrophoben Weichmachungsmitteln nachbehandelt, aus dem Grunde sehr geeignet ist, daß dabei die Zellulosefolie durch und durch (nicht nur oberflächlich) wasserfest gemacht wird, und zwar so, daß dabei gleichzeitig ihre Geschmeidigkeit genügend erhöht wird.

Zusammenfassung.

1. Die auf die in der vorangehenden Mitteilung beschriebene Weise mit Aluminiumseifenlösungen verschiedener Konzentrationen vorbehandelten Zellulosefolienproben wurden mit hydrophoben Weichmachungsmitteln (höheren Alkoholen, höheren Kohlenwasserstoffen, Ölen usw.) nachbehandelt, um damit der Folie genügende Biegsamkeit unter Erhaltung der Wasserfestigkeit zu verleihen, in der Erwartung, daß das Eindringen der hydrophoben Weichmachungsmittel in die innere Struktur der so vorbehandelten Folie unter Vermittlung der hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der fixierten Seifenmolekeln erleichtert wird. Die Versuchsergebnisse haben diese Erwartung bezüglich der Einflüsse der Nachbehand-

lung auf einige Eigenschaften der Membranen durchaus bestätigt.

2. Die Dehnung der mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Membranen wird durch die Nachbehandlung mit Weichmachungsmitteln stark vergrößert; bei allzu hoher Konzentration der Seifenlösung fängt die Dehnung der durch Nachbehandlung der vorbehandelten Membranen mit Weichmachungsmitteln erhaltenen Folienproben an, ganz wie die Dehnung der mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Folie abzusinken. Die Veränderung der Festigkeitswerte in Abhängigkeit von der Konzentration der Seifenlösung verläuft bei den nachbehandelten Proben ganz wie bei den vorbehandelten ziemlich parallel denen der Dehnungswerte.

3. Die allgemeine Gestalt der Sorptionsmengen-Konzentrationskurve der mit Aluminiumseifenlösungen vorbehandelten Proben wird durch Nachbehandlung mit hydrophoben Weichmachungsmitteln nicht stark verändert.

4. Ein Maximum in bezug auf den Diffusionswiderstand der mit Aluminiumoleatlösungen vorbehandelten mit Zetylalkohol nachbehandelten Folienproben liegt nahe an der Konzentration der Seifenlösung, bei der ein Minimum in bezug auf die Hygroskopizität der auf entsprechende Weise behandelten Proben erreicht ist.

5. Sowohl die Feuchtigkeitsfestigkeit, wie auch der Wasserdampfdiffusionswiderstand der Folienproben, welche mit einigen Aluminiumseifenlösungen vorbehandelt oder durch Nachbehandlung dieser vorbehandelten Proben mit einigen Weichmachungsmitteln unter optimalen Behandlungsbedingungen erhalten wurden, hält mit den entsprechenden Eigenschaften mit der Zelluloseäther- bzw. Zelluloseesterfolie einen Vergleich aus oder übertrifft diese sogar und übersteigt die des „wetterfesten" Cellophans des Handels beträchtlich.

* * *

Der „Hattori Hoko Kai" sprechen wir an dieser Stelle für die wertvolle Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums unseren besten Dank aus.

Über den Nachweis der Adsorption von kolloidem Graphit aus Oleosolen an Metallflächen.

Von Fritz Pavelka und Anna Wischin. (Eingegangen am 5. August 1938)

(Aus dem chem. Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack, A. G., Wien.)

Gelegentlich einer Untersuchung der korrosionshemmenden Wirkung von Kolloidgraphitpräparaten (siehe Fritz Pavelka, Experimenteller Beitrag zur Frage des Korrosionsschutzes durch Kolloidgraphit, Kolloid-Z. **82**, 215, 1938) war der Versuch unternommen worden, die erfolgte Adsorption von kolloidem Graphit an den Testobjekten direkt nachzuweisen. Hierzu erwies sich die Messung der Veränderung der Oberflächenspannung der Testplatten gegenüber einem Öl als die bequemste und sinnfälligste Methode, die uns inzwischen bei der Beurteilung von Präparaten (in der zitierten Untersuchung handelte es sich nur um Hydrosole) gute Dienste leistete.

Es gibt nun einen ausgedehnten und technisch eminent wichtigen Fragenkomplex, der mit der Verwendung von kolloidem Graphit zusammenhängt. Es ist die „Graphitierung" von Schmierflächen, die aus zweierlei Gründen erfolgt:

1. Durch eine adsorbierte und möglichst lückenlose Graphitschicht wird die Oberflächenspannung des Schmieröles gegen die zu schmierende Fläche kleiner, folglich tritt bessere Benetzung und damit eine größere Sicherheit in bezug auf die Aufrechterhaltung eines nichtunterbrochenen Schmierfilmes auf.

2. Eine adsorbierte Schicht von Kolloidgraphit wirkt korrosionshemmend bis korrosionsverhindernd (siehe die Untersuchungen loc. cit.). Als korrosionsaktive Stoffe werden an Schmierflächen hauptsächlich Oxydationsprodukte der betreffenden Kohlenwasserstoffe und, besonders an Zylinderflächen von Explosionsmotoren, die sauren Verbrennungsprodukte von Verunreinigungen des Treib- bzw. Schmiermittels in Frage kommen. In diesem Zusammenhang möchten wir ganz besonders auf die schweflige Säure hinweisen, die oft als Folge eines Schwefelgehaltes der Treib- bzw. Schmiermittel anzutreffen ist.

Da für den erwähnten Zweck die loc. cit. untersuchten Hydrosole des Graphits nicht in Frage kommen, wurde die Untersuchung auch auf das Oleosol des Graphits ausgedehnt.

Im folgenden werden die Ergebnisse an Hand je eines typischen Beispieles aus jeder Versuchs-

reihe dargelegt. Dabei wurde auf eine extensivere Heranziehung des experimentellen Materials mehr Wert gelegt, um bei der heiklen Fragestellung und ihrer praktischen Wichtigkeit den Ergebnissen die gebührende Fundierung zu verleihen.

Experimenteller Teil.

Es war vorauszusehen, daß dem Übergang der kolloiden Graphitteilchen in die Grenzschicht aus einem Oleosol bedeutend größere Widerstände entgegenwirken als im Falle des Hydrosols. Diese sind:

1. Die große Viskosität des Dispersionsmittels, die eine um Größenordnungen kleinere Diffusionsgeschwindigkeit der Solteilchen zur Folge hat.

2. Im gleichen Sinne, jedoch in noch höherem Maße wirkt die durch die Adsorptionsaffinität Kohlenstoff—Kohlenwasserstoff bedingte und stark ausgeprägte Solvathülle.

Dennoch gelingt es, durch einfache Maßnahmen diesen Eigenschaften des Oleosols derart entgegenzuwirken, daß in richtigen Beobachtungszeiten eindeutig meßbare Effekte feststellbar werden.

Die Arbeitsweise war im Prinzip die folgende (Abweichungen werden besonders hervorgehoben): Eine plangeschliffene Stahlplatte wurde jeweils mit Polierschmiergel frisch überpoliert, dann wurde das Graphitpräparat (in Verwendung stand ausschließlich das Kollag der Firma I. D. Riedel—E. de Haën) durch gewöhnlich zehn Minuten mit einem Wattebausch oder einer Filzscheibe eingerieben, und zwar nur auf einer Hälfte der Platte. Die andere Hälfte der Platte diente zum Vergleich. Nachdem das Kolloidgraphitpräparat die bei den Versuchen angegebene Zeit eingewirkt hat, wurde das Präparat durch Abwaschen mit Toluol, Petroläther und Azeton entfernt. Nach vollständiger Verflüchtigung des Azetons wurden die Meßtropfen aufgebracht und nach den bei den einzelnen Versuchen angegebenen Zeiten gemessen. Durch Leerversuche werden die Veränderungen festgestellt, die die gesamte Prozedur, nur unter Weglassung des Graphitpräparates, auf die Oberflächenspannung des verwendeten Stahlbleches ausübt, um diesen Einfluß entsprechend berücksichtigen zu können.

Die Messung selbst bestand in einer Bestimmung des durchschnittlichen Tropfendurchmessers nach einer bestimmten Zeit. Diese Messung wurde mit einem Meßmikroskop in zwei aufeinander normalen Richtungen vorgenommen und über eine große Zahl von Tropfen (10—50) gemittelt.

I. Wie schon erwähnt, war zu erwarten, daß die Adsorption des Graphits aus dem Oleosol stark gehemmt sein würde. Diese Erwartung hat der Versuch bestätigt. Während bei den Versuchen mit dem Hydrosol nach 10 bzw. 20 Minuten Einwirkungsdauer eine Zunahme des Tropfendurchmessers je nach dem Präparat von 8—30 Proz. zu verzeichnen war, ist beim Oleosol selbst nach einem vielfachen der Wartezeit kein Effekt zu verzeichnen gewesen. Eine Wiederholung der Versuche mit dem Hydrosol des Graphits (Hydrokollag 300 A) ergab dagegen mit den entsprechenden Werten der loc. cit. angeführten Versuchsreihe beste Übereinstimmung. Die Mittelwerte der Messungen seien hier gegenübergestellt.

In beiden Fällen: Eisenplatte. Tropfenauftrag durch Stalagmometer.

Hydrokollag 300 A

Behandelt	Unbehandelt
20 Min.: 10,82 mm	9,81 mm
Mittlerer Fehler des Mittelwertes: 0,06 mm	0,11 mm
Mittlerer Fehler des Einzelwertes: 0,23 mm	0,41 mm

Effekt: + 12 Proz.

Kollag

Behandelt	Unbehandelt
30 Min.: 12,36 mm	12,73 mm
60 Min.: 12,79 mm	12,84 mm
120 Min.: 12,84 mm	12,84 mm

Effekt: 0.

Die Messung wurde nach 15 Stunden wiederholt mit demselben negativen Ergebnis.

* * *

Wenn also ein Effekt (dieses Wort steht immer für die sinnfällige Abnahme der Oberflächenspannung, gemessen an der Vergrößerung der Tropfendurchmesser von gleichgewichtigen Tropfen) erzielt werden soll, so ergeben sich aus den anfangs angeführten Betrachtungen zwei Wege, um dieses Ziel zu erreichen: die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Graphitteilchen kann durch lange Versuchszeiten kompensiert werden, oder aber man bemüht sich, die Diffusionsgeschwindigkeit durch Viskositätsverminderung des Dispersionsmittels zu vergrößern, etwa durch Verdünnung mit einer möglichst niedrig viskosen Substanz, die aber auf den Dispersionsgrad des Graphits keinen Einfluß ausüben darf.

Beide Wege haben zum Ziel geführt: Die zweite Methode aber ist die praktisch wertvolle, weil sie gestattet, in um Größenordnungen kleineren Zeiten einen wesentlichen Anteil einer zu behandelnden Schmierfläche adsorptiv mit Gra-

phit zu sättigen. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen sollen hier folgen.

II. Da die Versuche unter I. bis zu 120 Minuten Einwirkungsdauer kein Ergebnis gezeigt haben, wurde die Einwirkungsdauer in der geschätzten Größenordnung verlängert. Der gemessene Effekt ist dann wirklich in dem loc. cit. am Hydrosol gemessenen Umfang vorhanden.

Die Einwirkungsdauer betrug 21 Tage (~ 500 Stunden), wobei hervorgehoben werden soll, daß das oben erwähnte Einreiben wie üblich nur durch 10 Minuten erfolgte, die übrige Zeit befand sich die mit Oleosol bestrichene Platte in vollkommener Ruhe in einem Exsikkator ohne Trockenfüllung. Für alle Versuche: Eisenplatte, zur Hälfte behandelt. Zeit: 500 Stunden. Öl: Nr. 1 (Daten siehe später). Tropfenauftrag: Stalagmometer (a) bzw. Injektionsspritze mit Kapillare (b und c).

Behandelt	Unbehandelt
a) Mittelwert 12,84 mm	11,18 mm
Effekt: + 13,8 Proz.	
b) Mittelwert 13,01 mm	11,98 mm
Effekt: + 8,5 Proz.	
c) Mittelwert 8,29 mm	7,76 mm
Effekt: + 6,6 Proz.	

Das heißt, daß ohne mechanische Nachhilfe wie Einreiben, Schwabbeln oder Bearbeitung mit Kollag getränkter Polierscheibe bei bloßer Berührung der Eisenfläche mit dem Oleosol nach einer Wartezeit von 500 Stunden bereits ein beträchtlicher Anteil der Oberfläche Graphit adsorbiert hat. Über die quantitative Abschätzung wird in dem später angeführten Zusammenhang an anderem Ort berichtet werden.

Diese Tatsache ist im Sinne der Anwendung von Kolloidgraphit zur „Graphitierung" von Schmierflächen von eminenter Bedeutung. Sie gewährleistet so, wenn Kolloidgraphit im Schmiermittel anwesend ist, auch bei Stillstand der zu schmierenden Teile eine dauernde Adsorption von Graphit an Stellen, die von diesem noch nicht bedeckt sind.

III. Diese unverhältnismäßig langen Zeiten, die zur Adsorption des Graphits aus dem Oleosol nötig sind, lassen sich nun ganz beträchtlich abkürzen, wenn die Viskosität des Dispersionsmittels stark herabgesetzt wird.

Wir haben nach Durchführung von Vorversuchen als billiges und überaus wirksames Verdünnungsmittel Petroleum gewählt. Die folgende Tabelle zeigt die relative Viskosität des Graphitoleosols und der bei den Versuchen angewendeten Verdünnungen desselben, gemessen mit einem Viskosimeter nach Ostwald.

Verdünnung	t/t_{H_2O}
1:0 (unverdünnt)	544,0
1:0,05	372,0
1:0,1	197,5
1:0,2	86,0
1:1	8,02

Da die Versuche mit dem niedrig-viskosen Oleosol für die praktische Anwendung die bedeutungsvollsten sind, so sollen aus diesem Grund die experimentellen Daten ausführlicher dargestellt werden und diese Darstellung gleichzeitig als Beispiel für die bei diesen Untersuchungen geübte Methodik dienen.

Zunächst eine Wiederholung des Versuches mit unverdünntem Oleosol.

Die frischpolierten Platten wurden nacheinander mit Toluol, Petroläther und Azeton gewaschen und nach vier Stunden mit dem Graphitoleosol (Kollag) eingerieben. Nach 15stündiger Einwirkungsdauer wurden die Platten sorgfältigst wie früher gereinigt. Hierauf wurden die Tropfen aufgebracht und nach 2 Stunden die Durchmesser gemessen.

Mit Kollag behandelt, MW. aus 55 Messgn. 1,728 mm
Unbehandelt, MW. aus 45 Messgn. 1,735 mm
Effekt . . . . . —0,4 Proz.

Das Ergebnis wird sinnfälliger, wenn man es graphisch in folgender Weise darstellt: Man trägt auf der Abszisse die Ordnungszahl der Messung auf, auf der Ordinate den gemessenen Durchmesser. In dieser Darstellung (s. Kurve 1a) sieht man schon aus den Verhältnissen der Meßpunkte

$$\frac{> \text{ als gemeinsamer Mittelwert}}{< \text{ als gemeinsamer Mittelwert}}$$

die gegenseitige Größenverteilung bei den behandelten und den unbehandelten Teilen der Platte; besonders schön aber an den folgenden Kurven 2 und 3. In 1b sind die Häufigkeitskurven der Durchmesser für beide Meßreihen gezeichnet. Wie man sieht, decken sich die Maxima, die ungleiche Höhe rührt von der ungleichen Zahl der Meßpunkte her.

Bei 15stündiger Einwirkung von verdünntem Kollag tritt also keine meßbare Adsorption von Graphit an der Metalloberfläche auf.

Das Bild verändert sich aber, wenn das Oleosol mit Petroleum verdünnt wird.

Verdünnung Oleosol:Petroleum = 2:1.

Die Behandlung erfolgte genau so wie früher. Das Kollag wurde vor dem Aufbringen mit der halben Menge Petroleum innigst gemischt und die Platten damit 10 Minuten lang eingerieben

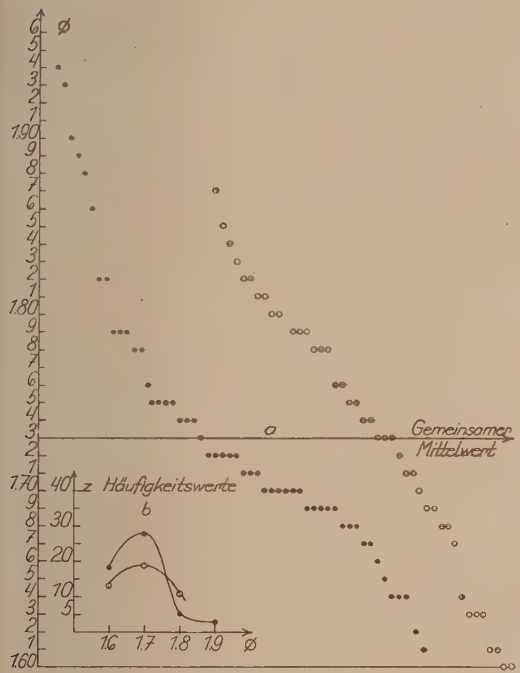


Fig. 1. ● behandelt; ○ unbehandelt.

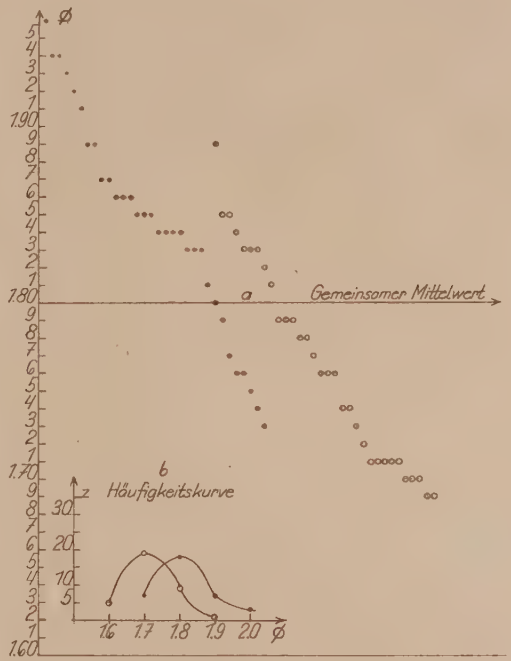


Fig. 2. ● behandelt; ○ unbehandelt.

und hierauf 15 Stunden im ungefüllten Exsikkator aufbewahrt.

Wir haben die Erfahrung gemacht, daß es eine geraume Zeit dauert, bis ein auf eine Unterlage gebrachter Tropfen mit dieser ins Gleichgewicht kommt. Sofort durchgeführte Messungen geben daher keine richtiges Bild der wirklichen Verhältnisse. Aus den folgenden Versuchen können wir schließen, daß eine Wartezeit von 15 Stunden ausreichend ist.

Messung 10 Minuten nach Tropfenauftrag:

Mit Kollag behandelt, MW. aus 44 Messgn.	1,730 mm
Unbehandelt, MW. aus 49 Messungen . . .	1,704 mm
Effekt	1,5 Proz.

Wiederholung des vorigen, jedoch zwei Stunden nach Tropfenauftrag gemessen:

Mit Kollag behandelt, MW. aus 35 Messgn.	1,863 mm
Unbehandelt, MW. aus 48 Messungen . . .	1,744 mm
Effekt	3,16 Proz.

Diese Meßreihe ist wieder in der gleichen Weise in Kurve 2 dargestellt. Man sieht in 2a sofort das Überwiegen der Werte, die über dem gemeinsamen Mittelwert liegen bei der behandelten Platte, bei der unbehandelten überwiegen die kleineren Werte. Das Verhältnis

$$\frac{> \text{ als gemeinsamer Mittelwert}}{< \text{ als gemeinsamer Mittelwert}}$$

ist für die behandelte Platte $\frac{24}{7}$, für die unbehandelte $\frac{9}{23}$! 2b zeigt wieder die Häufigkeitskurve der Tropfendurchmesser.

Verdünnung Oleosol = 1:1.

Die Durchführung des Versuches war die gleiche wie vorhin, nur wurden drei Meßreihen ausgeführt: Es wurde je eine Platte nach 10 Minuten, 2 Stunden und 15 Stunden gemessen.

Messung 10 Minuten nach Tropfenauftrag:

Mit Kollag behandelt, MW. aus 41 Messgn.	1,76 mm
Unbehandelt, MW. aus 33 Messungen . . .	1,76 mm
Effekt	0

Messung 2 Stunden nach Tropfenauftrag:

Mit Kollag behandelt, MW. aus 45 Messgn.	1,702 mm
Unbehandelt, MW. aus 45 Messungen . . .	1,664 mm
Effekt	$\Delta = 0{,}038$ mm = 2,3 Proz.
Dabei betrug der mittlere Fehler des Einzelwertes, (behandelt)	0,073 mm
Der mittlere Fehler des Mittelwertes: . . .	0,008 mm

In Kurve 3 sind die Ergebnisse wieder graphisch dargestellt. Das Verhältnis

$$\frac{> \text{ als gemeinsamer Mittelwert}}{< \text{ als gemeinsamer Mittelwert}}$$

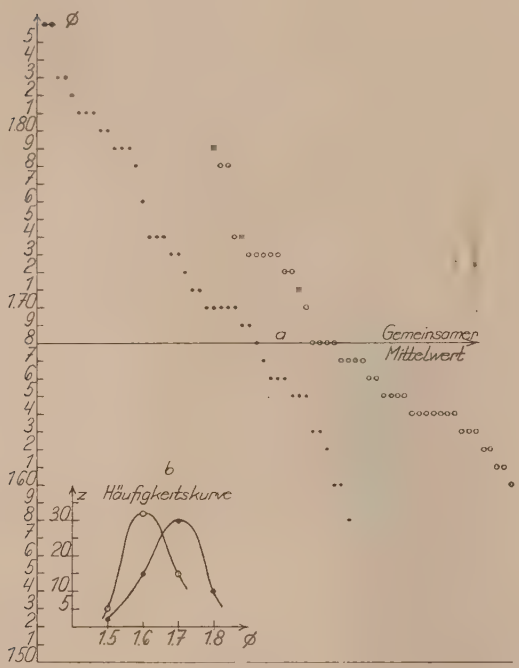


Fig. 3 ● behandelt; ○ unbehandelt.

ist für die Kollagenbehandlung $\frac{28}{13}$, für die nichtbehandelte Platte $\frac{14}{31}$.

Messung 15 Stunden nach Tropfenauftrag:

Mit Kollag behandelt	1,808 mm
Unbehandelt	1,670 mm
Effekt	$\Delta = 0{,}138$ mm = 9,7 Proz.
Dabei betrug der mittlere Fehler des Einzelwertes (behandelt)	0,038 mm
Der mittlere Fehler des Mittelwertes	0,011 mm

Man sieht aus der letzten Meßreihe, daß eine längere Zeit zur Erreichung des Gleichgewichtes nötig ist. Es sei aber mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß die Differenz zwischen den mit Kollag behandelten und den unbehandelten Platten immer größer wird. Dies bedeutet für die früher ausgeführten Versuchsreihen, die nach kürzerer Zeit gemessen wurden, daß die angeführten Werte gegenüber dem Gleichgewichtszustand zu niedrig sind. Wenn man also eine Kurzprüfung vornimmt, das heißt die Tropfendurchmesser nach etwa 2 Stunden mißt und dabei einen positiven Effekt feststellt, so kann man gewiß sein, daß die Messung im Gleichgewichtszustand für die mit Kollag behandelte Fläche sicher noch günstiger wird.

Im folgenden wiederholen wir die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit verdünntem Graphitoleosol, die besonders sorgfältig durchgeführt wurde und deren Daten uns die experimentelle Nachprüfung der theoretischen Behandlung einer Bestimmung von Oberflächenspannungsveränderungen von Metallflächen gestattete.

Von allen Methoden, möglichst gleichmäßige Tropfen herzustellen, bewährte sich gegenüber fallenden Tropfen aus einem Stalagmometer und dem Auftupfen von gefüllten Metallkapillaren die folgende am besten:

Auf eine Injektionsspritze von 5 ccm Inhalt wurde eine Glaskapillare von 2 mm lichter Weite aufgeschliffen und diese zu einer feinen Spitze ausgezogen. Durch Druck wurde das Öl austreten gelassen, wobei die Spitze so hoch über der Metallfläche gehalten wurde, daß sich das Tröpfchen gerade frei entwickeln und abreißen konnte. Das Tropfengewicht betrug rund 10 mg. Eine Bestimmung einer größeren Anzahl von Tropfengewichten ergab einen mittleren Fehler von 1,3 Proz.

Das verwendete Öl hatte folgende Analysendaten:

Spez. Gew. bei 15° C	0,913
Flammpunkt	154° C
Brennpunkt	188° C
Viskosität (Engler)	1,62 bei 50° C.

Bei dieser Versuchsreihe wurde das Kollag mit einer rotierenden Filzscheibe aufgetragen und nach der Wartezeit sorgfältigst der Reihe nach mit Toluol, Petroläther und Azeton entfernt. Die Ergebnisse waren:

Leerversuch mit unverdünntem Oleosol.
Einwirkungsdauer: 15 Stunden
Messung nach 15 Stunden

Mit Kollag behandelt, MW. aus 10 Messgn.	6,99 mm
Unbehandelte Fläche, MW. aus 10 Messgn.	6,99 mm
Effekt	0

Verdünnung Oleosol zu Petroleum = 20:1.
Messung nach 4 Stunden.

Mit Kollag behandelt, MW. aus 12 Messgn.	7,73 mm
Unbehandelte Fläche, MW. aus 12 Messgn.	6,64 mm
Effekt	1,17 Proz.

Verdünnung Oleosol:Petroleum = 5:1.
Messung nach 4 Stunden.

Mit Kollag behandelt, MW. aus 10 Messgn.	8,35 mm
Unbehandelte Fläche, MW. aus 10 Messgn.	7,64 mm
Effekt	9,0 Proz.

Verdünnung Oleosol:Petroleum = 1:1.

Messung nach 15 Min., MW. aus 10 Messgn.	6,46 mm
Unbehandelte Fläche, MW. aus 10 Messgn.	6,17 mm
Effekt	4,6 Proz.

Wiederholung des Vorigen:

Mit Kollag behandelt, MW. aus 10 Messgn.	6,27 mm
Unbehandelte Fläche, MW. aus 10 Messgn.	6,05 mm
Effekt	3,6 Proz.

Wiederholung des Vorigen:
Messung nach 4 Stunden.
Mit Kollag behandelt, MW. aus 10 Messgn. 6,59 mm
Unbehandelte Fläche, MW. aus 10 Messgn. 6,25 mm
Effekt . . . . . 4,8 Proz.

Wiederholung des Vorigen:
Messung nach 15 Stunden.
Mit Kollag behandelt, MW. aus 10 Messgn. 6,84 mm
Unbehandelte Fläche, MW. aus 10 Messgn. 6,29 mm
Effekt . . . . . 9 Proz.

Das vorstehend angeführte experimentelle Material erscheint uns zu genügen, um den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Oberflächenspannung einer Eisenoberfläche nach längerer Berührung mit einem passend verdünnten oder besser gesagt niedrigviskosen Graphitoleosol auch nach gründlicher Reinigung gegenüber einem Mineralöl stark erniedrigt wird.

Die Methode der Messung mag auf den ersten Blick primitiv erscheinen. In der oben geschilderten Form ist aber der Effekt bei den wirksamsten Versuchsbedingungen immer noch zehnmal so groß als der wahrscheinliche Fehler. Damit ist das positive Ergebnis dieser Untersuchungen durchaus sichergestellt. Die Erfahrungen, die wir im Laufe des Arbeitens mit dieser Methode gewonnen haben, lassen aber die Hoffnung begründet erscheinen, diese Arbeitsweise durch eine genaue Definition aller das Ergebnis beeinflussenden Bedingungen zu einer exakten ausbilden zu können. Die mathematische Behandlung dieses Problems soll nach ihrer experimentellen Bestätigung binnen kurzem veröffentlicht werden. Vorläufig sei mitgeteilt, daß eine Nachrechnung der hier vorliegenden experimentellen Daten mit Hilfe anderweitig bestimmter Konstanten (aus Landolt-Börnstein) überraschend gute Übereinstimmung zeigt. So stimmen die Randwinkel (aus Landolt-Börnstein) mit den in unseren Versuchen gefundenen auf weniger als ein Grad, das ist ungefähr 6 Proz., überein.

Diese Methodik zu einer absoluten zu gestalten, erscheint uns von Interesse zu sein und könnte zu einer ausgedehnten Verwendung derselben führen. Sie erlaubt, wenn wir von dem hier untersuchten speziellen Fall absehen, einen sehr bequemen Nachweis der Veränderung der Oberflächenspannung eines festen Körpers. Diese verändert sich in vielen Fällen bereits meßbar, wenn ein Körper mit einer fremden Substanz von verschiedener Oberflächenspannung in der Dicke von der Größenordnung 0,01 μ bedeckt ist. Hierzu sind Mengen einer Substanz nötig, die keinesfalls noch auf chemischem Wege analytisch erfaßt werden können. In diesem Sinne ist auch der Nachweis der an Eisenflächen adsorbierten Graphitschicht, wie er hier geführt wurde, ein durchaus mikrochemischer. Die Verwendungsmöglichkeit dieser Arbeitsweise für rein analytische Zwecke soll demnächst an Beispielen in dieser Zeitschrift weiter behandelt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde aus der Veränderung der Oberflächenspannung des Eisens gegenüber einem Mineralöl nach Behandlung mit einem Graphitoleosol auf eine Adsorption von Graphit durch die Eisenoberfläche geschlossen.

2. Diese Oberflächenspannungsveränderung wird nur dann sinnfällig nachweisbar, wenn die Einwirkung des Oleosols durch lange Zeit erfolgt oder wenn die Viskosität des Oleosols durch Verdünnung stark herabgesetzt wird. Damit erledigen sich alle gegenteiligen Behauptungen (auf die wir anderen Ortes noch zurückkommen werden), welche sich auf Versuche stützen, bei denen die Behandlung mit dem Graphitoleosol nur in bloßem Eintauchen bestand.

3. Als geeignetes Verdünnungsmittel wurde Petroleum herangezogen und bei Verdünnungen 1:1 waren schon nach 15stündiger Einwirkung ohne mechanische Behandlung beträchtliche Veränderungen der Oberflächenspannung des behandelten Eisens feststellbar.

4. Die Methodik eignet sich im allgemeinen zur Feststellung dünnster Schichten, wenn ein Unterschied in der Oberflächenspannung des Trägers und der Schicht besteht. Über ihre theoretische Grundlage und praktische Anwendbarkeit wird demnächst berichtet werden.

Artfremde Keime im Bromsilber.

Von Lüppo-Cramer (Jena).

(Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik.)

(Eingegangen am 2. August 1938.)

Es wird von mehreren Forschern die Ansicht vertreten, daß die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers in erster Linie, um nicht zu sagen ausschließlich, den kleinen Verunreinigungen oder den sogenannten Lockerstellen der Kristalle zuzuschreiben sei. So schrieb A. P. H. Trivelli[1]) folgenden, etwas drastisch klingenden Satz: Die „Kunst, hochempfindliche photographische Emulsionen herzustellen, kann im wesentlichen angesehen werden als die Kunst, bestimmte Verunreinigungen in das Halogensilber in besonderer Weise einzuführen."

W. Reinders und L. Hamburger[2]) äußern sich wie folgt:

„Schon vor Jahren haben H. B. Baker, Fr. Weigert und andere gezeigt, daß ganz reines Silberhaloid nicht lichtempfindlich ist. Um die Photolyse in Gang zu setzen, sind nach der Auffassung von Hilsch und Pohl und Smekal kleine Verunreinigungen, Baufehler bzw. Lockerstellen in der Kristallstruktur notwendig."

Es ist hierzu zunächst zu bemerken, daß Kristallbaufehler und Lockerstellen im Sinne von A. Smekal[3]) in den photographischen Schichten wohl immer vorhanden sind, daß diese aber jedenfalls nicht allein eine entscheidende Ursache der Lichtempfindlichkeit sein können. Denn wenn man die Reifungskeime chemisch zerstört, so geht zwar bekanntlich die Empfindlichkeit bis auf einen kleinen Bruchteil verloren, die Lockerstellen, rein physikalisch betrachtet, werden aber davon doch nicht beseitigt werden. Es kommt also wohl weniger auf die Lockerstellen an sich, als darauf an, wie Trivelli oben sagte, daß ganz bestimmte „Verunreinigungen" (Ag, Ag_2S) im Halogensilber in besonderer Weise verteilt werden und das mag ja tatsächlich vorwiegend in den Lockerstellen der Fall sein.

Ich habe nun vor einigen Jahren eine neue eigenartige Reaktion entdeckt und als „Capriblaueffekt" bezeichnet, die darin besteht, daß unter bestimmten Bedingungen entstehende, noch silberkeimfreie Bromsilberemulsionen durch Anfärbung mit gewissen Farbstoffen, und zwar vorwiegend solchen, die normalerweise die Bromsilberplatte desensibilisieren, nicht nur eine gewaltige Aufrichtung ihrer an sich ganz flachen Gradationskurve, sondern bei bestimmten (nicht zu hohen) Konzentrationen auch eine nicht unerhebliche Zunahme ihrer Schwellenempfindlichkeit erfahren. Ich entnehme einer früheren Arbeit[4]) das in Fig. 1 dargestellte Densogramm.

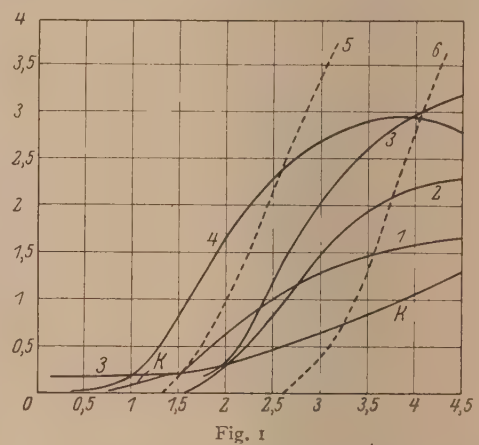


Fig. 1

Die betreffenden noch keimlosen und daher sehr wenig empfindlichen Platten wurden unter dem Graukeil mit einer 120kerzigen Osramlampe in 50 cm Entfernung stets neben der vorher in Wasser gebadeten und wieder getrockneten Kontrollplatte eine Minute lang belichtet[5]) und 4 Min. in Metolhydrochinon entwickelt. K bedeutet die Kontrollplatte, die übrigen wurden gefärbt in:

1. Nilblau 1:50000
2. Nilblau 1:10000
3. Capriblau 1:10000
4. Capriblau 1:50000.

Man sieht, daß in Kurve 4 eine Sensibilisierung schon vom Schwellenwert an eintritt, während die Kurven 1 bis 3 ihre Überlegenheit erst bei weiter fortgeschrittener Belichtung erkennen lassen; in allen Fällen tritt aber eine gewaltige Steigerung der Steilheit der Kurven ein.

[1]) A. P. H. Trivelli, Z. wiss. Photogr. **26**, 384 (1929).

[2]) W. Reinders und L. Hamburger, Z. wiss. Photogr. **31**, 277 (1933).

[3]) A. Smekal, Z. angew. Chem., Abt. A **42**, 489 (1929); Steigmann, Photogr. Ind. **1932**, 335.

[4]) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. **30**, 2(1931).

[5]) Die Verhältnisse ändern sich auch nicht bei Verwendung rein blauen Lichtes, d. h. die Reaktion hat mit einer optischen Sensibilisierung im Sinne H. W. Vogel's nichts zu tun.

Zum Vergleich wurden auch die Kurven einer mit Capriblau 1:50000 gefärbten, nicht nachgereiften Diapositivemulsion mit eingezeichnet: 5 ohne, 6 mit Capriblau, wobei sich eine ganz normale Desensibilisierung ergab.

Weitere Versuche hatten dann gezeigt, daß eine normale thermische Nachreifung auch bei jenen ungereiften großkörnigen Bromsilberemulsionen die Verhältnisse wieder vollständig umgestaltet, daß nämlich mit zunehmender Reifung die Farbstoffe wieder normal desensibilisierend wirken. Ich habe nun bereits mehrfach in meinen Arbeiten über den Capriblaueffekt Ansätze zu Erklärungen dieser merkwürdigen Beeinflussung der Schwärzungskurve genommen, ohne aber zu einem auch nur mich selber ganz befriedigenden Ergebnisse gekommen zu sein. Die in meiner letzten Arbeit über dieses Thema: „Capriblaueffekt und Reifungsvorgang“[6]) entwickelte Hypothese einer kornoberflächlichen Sperrschicht von besonders wenig empfindlichem Jod- oder Bromsilber, die durch passende Anfärbung den Kontakt mit dem weiter im Korninnern liegenden höherempfindlichen Bromsilber verlieren und dadurch zu einer erhöhten Aktivität des Hauptanteils des gesamten Kornes führen könnte, ließ zwar manche der Reaktionen verstehen. Sie scheint mir nun aber doch nicht damit vereinbar zu sein, daß der Capriblaueffekt auch bei physikalischer Entwicklung auftritt[7]).

Über diese Schwierigkeiten kommt man nun aber vielleicht hinweg, wenn man annimmt, daß bei der Wirkung der den Capriblaueffekt liefernden Farbstoffe diese an den Lockerstellen eine ähnliche, wenn auch erheblich geringer wirkungsvolle Rolle spielen wie die bei der weiteren gewöhnlichen Reifung entstehenden Keime von Silber und Schwefelsilber.

Es bleibt dann aber immer noch die Frage offen, worauf es beruht, daß nur ganz bestimmte Emulsionen den Effekt liefern. Auch Lippmann-Emulsionen liefern ja den Capriblaueffekt nicht, obgleich auch sie keine Reduktionskeime enthalten. Es müssen also noch andere Vorbedingungen (außer der Keimfreiheit) erfüllt sein, um den Capriblaueffekt auftreten zu lassen. Es scheint nun aber aus dem bisher bekannt gewordenen Tatsachenmaterial doch hervorzugehen, daß nur solche Emulsionen bestimmter Korngröße den Capriblaueffekt liefern, die aus in sich abgeschlossenen Kristallen bestehen, die praktisch frei von Silberkeimen und auch anderen kolloiden Einschlüssen sind. Besonders den ungereiften Großkornschichten, denen meine ersten Beobachtungen auf diesem Gebiete galten, sieht man nämlich während und auch nach der Entwicklung deutlich an, daß sie ein graues, schlecht deckendes Silber lieferten und die Wegätzung des entwickelten (noch nicht fixierten) Bildes beweist überzeugend, daß nur ein ganz dünner Silberniederschlag an den Kornoberflächen vorhanden sein kann, während unter gleichen Verhältnissen auf capriblauhaltigen Platten ein Bild entsteht, das sich rasch schwarz entwickelt und viel weiter in das Innere des Kornes hineinreicht[8]). Auch daß eine verlängerte Belichtung oder auch Entwicklung verhältnismäßig so wenig an der Deckkraft jener Bilder ändert, solange die Emulsionen nicht angefärbt oder aber auch mit Reifungskeimen versehen sind, deutet darauf hin, daß bei ihrer Reduktion keine wirksame Fortpflanzung von der Kornoberfläche aus nach dem Korninnern erfolgt. Dadurch wird aber vor allem auch die Ausbildung einer normalen Gradation verhindert. Denn Gradation ist ceteris paribus ja nichts anderes als die Folge einer Reduktion des Kornes, die sich nicht nur an der äußersten Kornoberfläche abspielt, sondern die zur Ausbildung eines genügend deckenden Silbermaterials führt. Dieses muß aber natürlich immer bis zu einem erheblichen Grade auch die tieferen Schichten des (einzelnen) Kornes mit beanspruchen. Auch bei der mehr oder weniger ausschließlichen Kornoberflächen-Entwicklung im Sinne von R. Ed. Liesegang und dem Verfasser[9]) erfolgt ja eine solche Fortpflanzung nicht, sondern es entsteht das Liesegang'sche „B-Silber“, das infolge seiner in sich geschlossenen Oberfläche nicht mehr in merklichem Grade auslösend auf die weitere Reduktion des Bromsilbers im Korninnern wirken kann. Nach der Anfärbung mit den Farbstoffen vom Typus der Safranine oder des Capriblaus bilden sich aber offenbar schon bei der Belichtung an den gefärbten Lockerstellen zahlreiche Keime höherer Dispersität, die bei der normalen chemischen Entwicklung auch die Ausbildung des hochdispersen gewöhnlichen schwarzen Negativsilbers zur Folge haben und die auch der physi-

[6]) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. **35**, 216 (1936).

[7]) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. **31**, 206 (1932).

[8]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **67**, 4 (1931).

[9]) Lüppo-Cramer und R. Ed. Liesegang, Kolloid-Z. **9**, 290 (1911); Lüppo-Cramer, Grundlagen der photographischen Negativverfahren in: Eder's Handbuch der Photographie Bd. II, 1, 371 (Halle 1927).

kalischen Entwicklung sehr viel zahlreichere Angriffspunkte liefern als zuvor.

Was nun zunächst das Ausbleiben des spezifischen Capriblaueffektes auf den ungereiften Diapositivplatten (Kurven 5 und 6 in Fig. 1) sowie auf den Lippmann-Platten anlangt, so ist hier, wohl infolge der geringeren Korngröße und der daraus sich ergebenden gesteigerten Schutzwirkung der Gelatine, der Dispersitätsgrad des latenten Bildes im Entstehungszustande schon so groß, daß die desensibilisierenden Farbstoffe auch in stärkster Verdünnung hier schon ausschließlich ihre photochemisch-oxydative Wirkung in die Erscheinung treten lassen. Nach meinen Erfahrungen an zahlreichen Emulsionen verschiedenster Art ist eine Grundbedingung für das Auftreten des Capriblaueffektes, daß die ursprüngliche Gradation eine sehr flache war. Solche abnorm flach graduierten Emulsionen pflegen aber nur unter gewissen Vorbedingungen zu entstehen. Nicht nur bei Siedeemulsionen mit getrennter Reifung, sondern auch bei ammoniakalischen kann das erforderliche Kornwachstum ohne gleichzeitige Keimbildung dadurch erreicht werden, daß man anfänglich nur mit geringen Gelatinemengen arbeitet. Geeignete Vorschriften für derartige Siedeemulsionen habe ich in meinen früheren Arbeiten über den Capriblaueffekt mehrfach mitgeteilt. Eine Ammoniak-Emulsion sehr flacher Anfangsgradation erhält man nach einer von mir ausgearbeiteten und gut erprobten Vorschrift in Eder's Handbuch.[10]) Günstig wirkt unter Umständen gegen die frühzeitige Bildung von Reifungskeimen auch ein Überschuß von Bromionen, wodurch auch der dem Kornwachstum entgegengerichtete Einfluß eines erhöhten Gelatinegehaltes offenbar infolge einer Erschwerung der Adsorption zwischen Gelatine und Bromsilber vermindert wird[11]).

Ich habe schon in einer in Fußnote 6 zitierten Arbeit darauf hingewiesen, daß für das Auftreten des Capriblaueffektes in ammoniakalischen Emulsionen auch die Art der verwendeten Gelatine von größter Bedeutung ist. Es scheint hier die Abwesenheit der spezifischen eiweißähnlichen Hemmungskörper im Sinne von A. Steigmann ausschlaggebend zu sein, denn Gelatinen, die besonders stark ausgeprägte Schutzkolloidwirkungen zeigen, versagten hier oft im Gegensatz zu reinen Knochengelatinen.

Daß Eiweiß und ähnliche starke Schutzkolloide, ebenso wie viele Farbstoffe von größter Wirkung bei der Bromsilberkornbildung sind, ist aus Untersuchungen des Verfassers lange bekannt[12]). Ich möchte hier zunächst an einem nicht veröffentlichten älteren Versuche zeigen, daß auch noch im Gebiete der im Negativprozeß vorkommenden Korngrößen eine starke Beeinflussung des Kornwachstums durch Farbstoffe eintritt. Die Fig. 2 und 3 stellen bei 1200facher Vergrößerung das Korn einer ammoniakalischen Emulsion dar, und zwar Fig. 2 ohne, Fig. 3 mit Zusatz von jeweils 0,1 Proz. Rhodamin B zur Gelatine.

Fig. 2

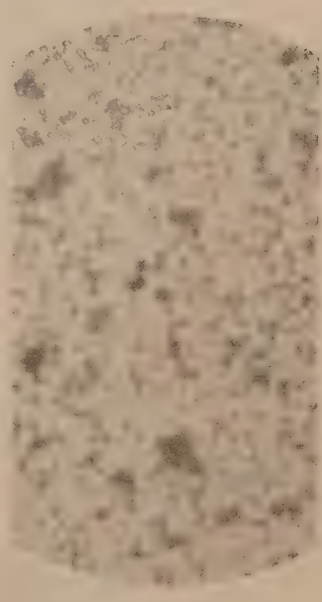


Fig. 3

Wie stark aber die das Kornwachstum hemmende Wirkung des Eiweißes sich auch in der Gradation und Empfindlichkeit bemerkbar machen kann, möchte ich an einem Extrem vorführen. Es handelt sich in dem Densogramm in Fig. 4 um die Schwärzungskurven von ammoniakalischen Bromsilberemulsionen, die im ersten Digestionsprozeß mit dem relativ schwachen

[10]) Eder's Handbuch Bd. III, 1 (Wentzel-Bd.), 166 (Halle 1930).

[11]) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. 28, 352 (1931).

[12]) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, 2. Aufl. (Dresden 1921), 59; Photogr. Probleme (Halle 1907), 13; Grundlagen usw. S. 24.

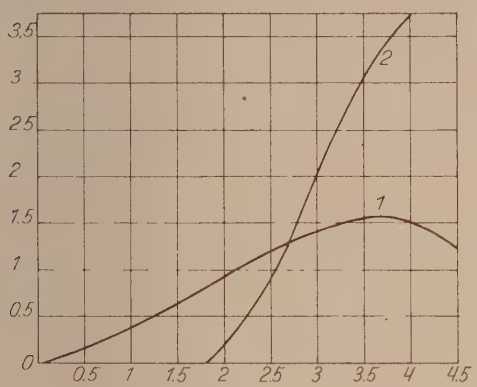


Fig. 4

Schutzkolloid Gummiarabikum (anstatt Gelatine) angesetzt waren und die erst nach der Reifung mit der zum normalen Plattenguß erforderlichen Menge von Gelatine vermischt wurden: Kurve 1: nur Gummi beim Mischprozeß, Kurve 2: mit Zusatz von 5 Proz. Eiweiß zur gleichen Gummilösung.

Derartig extreme Wirkungen von besonders stark hemmenden Schutzkolloidstoffen auf die Gradation werden wohl bei reinen Gelatineemulsionen nicht vorkommen, immerhin ist es erfahrenen Praktikern bekannt, wie stark unter Umständen z. B. Knochen- und Leimleder-Gelatinen auch in dieser Beziehung voneinander verschieden sein können[13]).

Die Bedingungen für das Zustandekommen des Capriblaueffektes liegen also schon in der Ausgangsemulsion beschlossen, die nur dann der Versteilerung ihrer Gradation und unter Umständen sogar auch einer Erhöhung ihrer Schwellenempfindlichkeit zugänglich ist, wenn ihr eigener Aufbau zunächst nur zu einer sehr flachen Gradationskurve geführt hat. Nur in diesem Falle können Farbstoffe vom Typus des Capriblaus eine ähnliche Rolle übernehmen wie die normalerweise bei der Reifung auftretenden allerdings viel wirksameren silberhaltigen Keime. In dieser Beziehung wurde schon zu Eingang der Ausspruch von Trivelli zitiert, daß es bei der Herstellung hochempfindlicher Emulsionen im wesentlichen darauf ankomme, „bestimmte Verunreinigungen" in das Halogensilber in besonderer Weise einzuführen. Auch W. Jenisch[14]) sprach die Ansicht aus, daß die Keimbildung keineswegs an Silber gebunden sei, und er glaubt mit der Verallgemeinerung nicht zu weit zu gehen, wenn er die Meinung vertritt, daß jeder silber- oder artfremde Keim entsprechender Größenordnung die vom Silber bekannten Wirkungen auslöst, gerade so wie etwa beliebige, als Kondensationskerne dienende Staubteilchen aller Art, die Verdichtung des Nebels zu Regen bewirken können. Man vergleiche hierzu auch Ausführungen des Verfassers in Camera **1929**, 237, sowie meine Versuche über die große Wirkung von Thalliumhaloiden in den Emulsionen von Jod- und Bromsilber[15]), von Jodsilber und Thalliumjodür im Quecksilberjodid[16]) und auch über die empfindlichkeitssteigernde Wirkung von Brom- und Chlorwasser auf Jodsilberplatten[17]).

Was nun endlich die Frage anlangt, warum unter den Farbstoffen gerade besonders die Desensibilisatoren und unter diesen wieder vor allem die auch in noch verhältnismäßig geringen Konzentrationen die gewöhnliche Platte schon verschleiernden Farbstoffe wie Capriblau, Methylenblau, Janusgrün, Nilblau u. a. die Wirkung im Sinne des Capriblaueffektes ausüben, so kann man hierzu vielleicht folgendes geltend machen. Gerade die Desensibilisatoren werden ganz besonders stark vom Bromsilber adsorbiert, was ja praktisch zur Hellichtentwicklung panchromatischer Platten ausgenutzt wird, wo die optischen Sensibilisatoren durch den Desensibilisator verdrängt werden. Bei den besonders wirksamen Farbstoffen vom Typus des Capriblaus ist diese Adsorption durch das Bromsilber aber so stark, daß schon durch verhältnismäßig verdünnte Lösungen sogar das Schutzkolloid selber vom Bromsilber verdrängt wird (Kornisolierung)[18]).

Zusammenfassung.

Der vom Verfasser entdeckte „Capriblaueffekt", die Aufrichtung der flachen Gradationskurve keimloser und wenig empfindlicher Großkornemulsionen durch gewisse Farbstoffe läßt sich verstehen, wenn man die von mehreren Forschern vertretene Ansicht, daß die Empfindlich-

[13]) In zwei soeben erschienenen Arbeiten (Z. wiss. Photogr. **37**, 123 u. 140 (1938) machen Trivelli und W. F. Smith in „Kritischen Betrachtungen zum russischen Vorschlag einer Normierung der Gelatine für photographische Zwecke" auf die großen Schwierigkeiten aufmerksam, die sich einem solchen Vorhaben von N. V. Makarov und seinen Mitarbeitern entgegenstellen.

[14]) W. Jenisch, Z. wiss. Photogr. **24**, 256 (1926).
[15]) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. **27**, 5 (1929); 31, 168 (1932); Photogr. Korresp. **65**, 189 (1929).
[16]) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. **30**, 312 (1932); **31**, 208 (1932).
[17]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1927**, Nr. 23.
[18]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **78**, 103 (1937).

keitssteigerung des an sich sehr wenig empfindlichen reinen Bromsilbers nicht nur durch die Bildung von Silber- und Silbersulfidkeimen, sondern auch durch andere artfremde Substanzen erfolgen kann, auf jene Farbstoffe anwendet. Es werden die Bedingungen erörtert, die bereits in den Emulsionen vorgebildet sein müssen, damit es den Farbstoffen ermöglicht wird, eine ähnliche Rolle zu übernehmen, wie sie normalerweise die silberhaltigen Keime in den gewöhnlichen Emulsionen, aber auch andere artfremde Substanzen in anderen lichtempfindlichen Systemen spielen.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Leitfähigkeitsanomalien (Feld- und Frequenzeffekte) in molekular- und kolloiddispersen Lösungen.

Von K. Hoffmann. (Eingegangen im Juni 1938.)

(Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

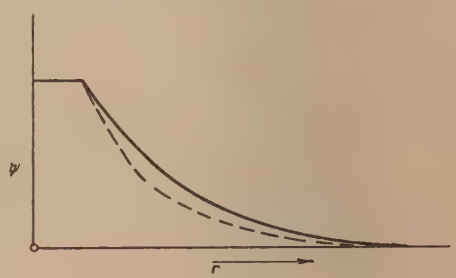
1. Theorie der Leitfähigkeitsanomalien.
   a) Anomalien auf Grund der interionalen Kräfte.
   b) Dissoziationsspannungseffekt.
   c) Dipoleffekte.
   d) Einflüsse der Inhomogenität des Mediums.
2. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse an starken und schwachen Elektrolyten.
   a) Feldeffekt.
   b) Frequenzeffekt.
3. Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse an kolloiden Systemen.
   a) Feldeffekt.
   b) Frequenzeffekt.

1. Aus dem Widerstand, den ein Elektrolyt oder eine kolloide Lösung dem elektrischen Strom darbietet, kann eine weitgehende Aufklärung über die Zahl und die Größe der Ladungsträger in der Flüssigkeit gewonnen werden. Verfolgt man nun die Leitfähigkeit — d. i. der reziproke Widerstand — einer Lösung eines vollkommen in seine Ionen zerfallenen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Konzentration, so findet man, daß der Anstieg der Leitfähigkeit nicht proportional mit der Konzentration der Lösung zunimmt, sondern dahinter zurückbleibt. Die molare Leitfähigkeit — Leitfähigkeit dividiert durch die Molzahl — nimmt von ihrem Maximalwert bei sehr großer Verdünnung ständig ab. Im Gebiet kleiner Konzentrationen gilt hier die von Kohlrausch (1) empirisch aufgefundene Beziehung

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty (1 - \alpha \cdot \sqrt{c})$$

(Λ_∞, Λ_c = molare Leitfähigkeit bei sehr großer Verdünnung bzw. der Konzentration c). In diesem Verhalten kommt die gegenseitige Beeinflussung der entgegengesetzt geladenen Ionen der Flüssigkeit, die sich nach den Gesetzen der Elektrostatik gegenseitig anziehen, zum Ausdruck. Diese gegenseitige Beeinflussung ist um so größer, je näher sich die Teilchen durchschnittlich kommen, also je höher die Konzentration ist.

1a. Eine Aufklärung hat hier die mathematische Erfassung der interionischen Kräfte, die Theorie der starken Elektrolyte von Debye, Hückel (2), Falkenhagen (3), Onsager (4), gegeben. Das Prinzip dieser Theorie sei nachfolgend kurz skizziert. Das grundlegende der Theorie besteht darin, daß nach dem Maxwell-Boltzmann'schen Verteilungssatz die Verteilung der einzelnen Ionen um ein herausgegriffenes Zentralion berechnet wird, wobei die Potentialverteilung mit Hilfe des Poisson'schen Satzes erhalten werden kann.



——— ohne } Berücksichtigung der Gegenionen.
------ mit }

Fig. 1. Potentialverteilung um ein Zentralion.

In der Fig. 1 sei nun die Potentialverteilung um ein bestimmtes herausgegriffenes Ion durch die ausgezogene Kurve angedeutet. Über die Kurve selbst seien noch keinerlei Festsetzungen getroffen, nur soll in großem Abstand vom Ion das Potential ψ verschwinden. Dann ist die Arbeit, um ein Ion mit der Ladung $z \cdot e$ aus sehr großer Entfernung an die Stelle mit dem Abstand r zu bringen, $z \cdot e \cdot \psi$, wo dann z die Wertigkeit und e die Elementarladung bedeuten. Diese Arbeit kann entweder positiv sein, d. h. sie muß aufgewendet werden, wenn z und ψ das gleiche Vorzeichen besitzen, sie ist negativ, d. h. sie wird gewonnen, wenn beide verschiedenes Vorzeichen aufweisen. Nach dem Maxwell-Boltzmann'schen Verteilungssatz ist dann die Wahrscheinlichkeit, im Abstand r ein Ion mit der Ladung $z_i \cdot e$ anzutreffen:

$$ci_r = ci_0 \cdot e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \psi}{kT}} \quad . \qquad [1]$$

Hier ist ci_0 die Anzahl der in der Volumeneinheit befindlichen Ionen i. In großem Abstand vom betrachteten Ion wird die e-Potenz gleich 1, so daß hier diese Wahrscheinlichkeit der stöchiometrischen gleichkommt. Ist nun, was in Elektrolytlösungen der Fall ist, $z \cdot e \cdot \psi$ klein gegen kT, so kann man die e-Potenz in eine Reihe entwickeln und sie nach dem ersten

Gliede abbrechen, so daß man nunmehr für den obigen Ausdruck erhält:

$$c_{i_r} = c_{i_0}\left(1 - \frac{z_i \cdot e \cdot \psi}{kT}\right). \qquad [2]$$

Wäre nun der Verlauf von ψ durch das Zentralion bestimmt, so hätte man bereits die gültige Ionenverteilung gefunden. In Wirklichkeit befinden sich jedoch in der Umgebung eines Zentralions mehr Ionen mit einer diesem entgegengesetzten Ladung, die nun ihrerseits einen Beitrag zum herrschenden Potential liefern werden. Der Beitrag dieser Ionen läßt sich mit Hilfe des Poisson'schen Satzes festlegen. Hiernach ist

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D} \cdot \varrho,$$

d. h., die Divergenz des Potentials ist gleich der negativen Ladungsdichte ϱ, multipliziert mit $4\pi/D$. (D ist die Dielektrizitätskonstante.) ϱ läßt sich aus der Formel [2] durch Summation über alle in der Lösung erhaltenen Ionen erhalten. Dies eingesetzt liefert dann für ψ eine Differentialgleichung 2. Grades, deren Lösung lautet:

$$\psi = \frac{A \cdot e^{-\varkappa \cdot r}}{r}, \qquad [3]$$

und in der $\varkappa$ eine Abkürzung für

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{N_{av}}{1000} \cdot \Sigma c_i z_i^2 \qquad [4]$$

und A eine Integrationskonstante bedeuten.

Der Ausdruck [3] unterscheidet sich durch seinen Nenner von der Potentialverteilung um ein Ion in dem Falle, daß sich keine weiteren Ionen in der Flüssigkeit befinden (Kurve 1 und 2 in Fig. 1). Man sieht, das unter dem Einfluß der Gegenionen das Potentials viel schneller abfällt. Maßgeblich für den Einfluß ist der Wert von $\varkappa$, der wieder mit der Konzentration und der Wertigkeit der Elektrolytlösung nach der oben wiedergegebenen Beziehung zusammenhängt [4].

Die Gegenionen bilden somit um das Zentralion eine Art Wolke — die Ionenwolke —, deren Radius durch den Wert von $1/\varkappa$ gegeben ist. Die Wirkung der Gegenionen ist dabei so, als wenn die gesamte Ladung des Zentralions, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, auf einer Kugelschale mit dem Radius $1/\varkappa$ vereinigt sei.

Zur näheren Veranschaulichung der Ausdehnung der Ionenwolke seien in der nachfolgenden Tabelle die berechneten Werte für den Ionenwolkenradius für einige Elektrolyte verschiedenen Typus und verschiedener Konzentration aufgeführt.

Typus	Konz. (n)	$1/\varkappa$ (cm)
1; 1	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-7}$
1; 1	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-6}$
1; 1	10^{-3}	$1 \cdot 10^{-6}$
1; 2	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-7}$
2; 2	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-7}$
1; 3	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-7}$
2; 4	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-7}$

Eine weitere fundamentale Eigenschaft der Ionenwolke, die besonders für die Leitfähigkeitsanomalien eine Rolle spielt, ist ihre Relaxationszeit θ, die ein Maß für die Zeit ist, die die Ionenwolke zu ihrer Entstehung oder ihrem Zerfall benötigt. Die Rechnung (5) gibt für θ den folgenden Ausdruck:

$$\theta = \frac{z_1 \cdot z_2}{z_2 \cdot l_1 + z_1 \cdot l_2} \cdot \frac{15{,}34 \cdot 10^{-8}}{k \cdot T \cdot q} \cdot \frac{1}{\varkappa^2},$$

der für einen binären Elektrolyten gilt und in den noch die Leitfähigkeiten l_1 und l_2 der einzelnen Ionen eingehen. Daß diese hier eine Rolle spielen, ist leicht verständlich, da sie die Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Felde charakterisieren, und es sich bei der Bildung der Ionenwolke um vollkommen gleichliegende Vorgänge, d. h. Wanderung der Ionen im Felde des Zentralions handelt.

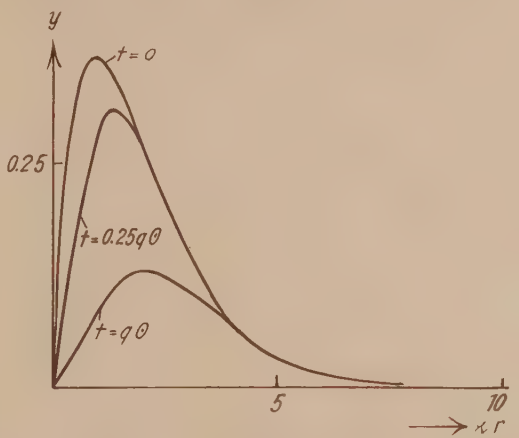


Fig. 2. Relaxationseffekt: Verschwinden der Ionenwolke.

In der Fig. 2 ist die Verteilung der Ladungsdichte gegenüber dem Abstand aufgetragen, wobei angenommen wird, daß zur Zeit $t = 0$ das Zentralion entfernt werde. Die einzelnen Kurven, die das Verschwinden der Ionenwolke charakterisieren, beziehen sich auf verschiedene, in ihrem Verhältnis zur Relaxationszeit charakterisierte Zeitdauern.

Angenähert kann die Relaxationszeit durch die Beziehung $D = \frac{10^{-10}}{c}$ sec ausgedrückt werden. Sie ist also für Elektrolytkonzentrationen von 10^{-3}—10^{-4} n in der Größenordnung von 10^{-7}—10^{-6} sec.

Der Einfluß, den nun eine solche Ionenwolke auf die Beweglichkeit des Zentralions in einem elektrischen Felde und damit auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten ausübt, ist nun folgende. Es befinden sich nach dieser Vorstellung in der näheren Umgebung des Zentralions eine gewisse Anzahl entgegengesetzt wandernder Teilchen, die vermöge der endlichen Viskosität des Dispersionsmittels die Wanderung des Zentralions hemmen, vgl. Fig. 3. Man spricht hierbei vom elektrophoretischen Effekt. Der Relaxationseffekt, der ebenfalls eine Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit des Zentralions im Gefolge hat, entsteht folgendermaßen: Infolge der endlichen Relaxationszeit kann die Ionenwolke nicht unendlich

Fig. 3. Elektrophoretische Gegenkraft.

schnell entstehen oder verschwinden. Während der Wanderung des Ions durch die Lösung wird vor ihm die Ionenwolke neu entstehen, während sie hinter ihm wieder verschwindet. Dabei wird sie vor dem Ion schwächer; hinter ihm noch stärker sein, als dem stationären Fall entspricht. Zugleich überwiegt dann die Anziehungskraft von den hinter dem Ion liegenden Teilen der Ionenwolke, was ebenfalls in einer Verminderung der Beweglichkeit zum Ausdruck kommt. Dieser Fall ist in Fig. 4 skizziert.

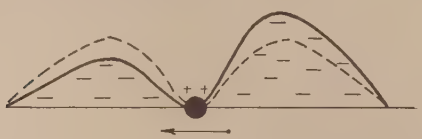


Fig. 4. Relaxationseffekt: Dissymmetrie der Ladungsverteilung bei Ionenwanderung.

Es ist also:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \Lambda_I - \Lambda_{II},$$

wo Λ_∞ die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, Λ_I den Leitfähigkeitseffekt infolge der Relaxationskraft und Λ_{II} den Effekt auf Grund der elektrophoretischen Kraft bedeuten.

Die beiden Effekte nehmen mit wachsender Ausbildung der Ionenwolke, also umgekehrt mit ihrem Durchmesser zu. Da die charakteristische Größe $\frac{1}{\varkappa}$ nun mit der Wurzel der Konzentration zunimmt, kommt die eingangs erwähnte Abhängigkeit der Leitfähigkeit mit $1-\sqrt{c}$ zustande.

Untersucht man nun die Leitfähigkeit bei extrem hohen Feldstärken (100—200000 V/cm), so bewegen sich die Ionen so schnell, daß die Ionenwolke überhaupt nicht mehr Zeit hat, sich auszubilden. Denn es wandert z. B. ein Na- oder Cl-Ion in einem Felde von 100000 Volt/cm etwa 67,5 cm/sec. In der Zeit $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec — der Relaxationszeit eines einwertigen Elektrolyten von der Konzentration 0,0001 —, legt es also einen Weg von $18 \cdot 10^{-6}$ cm zurück, das ist etwa der sechsfache Ionenwolkenradius. Es fallen somit auch alle leitfähigkeitsvermindernden Wirkungen der Ionenwolke fort. Die molare Leitfähigkeit sollte sich also bei Messung mit extrem hohen Feldstärken dem Werte bei unendlicher Verdünnung nähern, vgl. weiter unten die Fig. 11.

Es hat sich gezeigt, daß dies auch tatsächlich der Fall ist. Auf die experimentellen Untersuchungen wird noch weiter unten zurückgekommen.

Prinzipiell ähnlich sind die Vorgänge bei der Untersuchung mit hohen Frequenzen, die im Kurz- oder Ultrakurzwellengebiet liegen. Hier führen die Ionen nur noch ganz schnelle Schwingungen aus, sie entfernen sich dabei aber nur wenig aus ihrer Mittellage. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Zeit kann sich dann die Dissymetrie der Ionenwolke nicht mehr ausbilden. Die Ionen können dem Felde folgen, ohne durch den Relaxationseffekt gehemmt zu werden. Der elektrophoretische Effekt bleibt hier jedoch bestehen. Der Anstieg der Hochfrequenzleitfähigkeit geht nicht bis zum Wert der unendlichen Verdünnung, sondern, wie die Fig. 5 zeigt, etwa nur zur Hälfte der Differenz.

Neben diesen Effekten, die die Theorie der starken Elektrolyte erwarten läßt bzw. erklärt hat, sind bei anders gearteten Lösungen noch eine Reihe weiterer Faktoren wirksam, die die Leitfähigkeit bei der Messung unter extremen Bedingungen ansteigen lassen. Sie sollen noch einzeln aufgeführt werden.

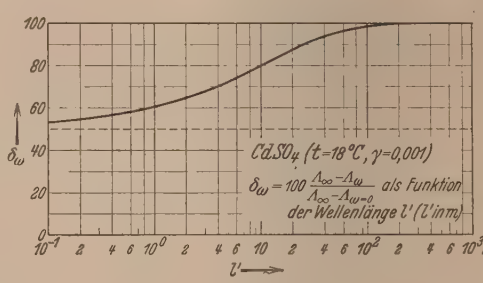

100
80
60
40
20
0
δ_ω
$CdSO_4$ (t=18°C, γ=0,001)
$\delta_\omega = 100 \frac{\Lambda_\infty - \Lambda_\omega}{\Lambda_\infty - \Lambda_{\omega=0}}$ als Funktion der Wellenlänge l' (l' in m)
10^{-1} 2 4 6 10^0 2 4 6 10 2 4 6 10^2 2 4 6 10^3 m
l'

Fig. 5. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Frequenz.

1b. Zunächst treten bei Lösungen von schwachen Elektrolyten Besonderheiten auf. Experimentell wurden hier von Wien und Schiele (6) mit sehr hohen Feldstärken Effekte gefunden, die die der starken Elektrolyte um das 5—10fache übertreffen. Die theoretische Deutung dieses neuen Effektes, des Dissoziationsspannungseffektes beruht nach Onsager (7) darauf, daß unter dem Einfluß des starken Feldes die Anzahl der Ionen vermehrt wird, d. h. auf einer direkten Beeinflussung des Dissoziationsgrades durch das Feld.

Onsager geht dabei von den Anschauungen Bjerrum's (8) aus, der in solchen Lösungen zwischen Ionen, Ionenpaaren und Molekülen unterscheidet. Kommen sich die Ionen bis auf einen bestimmten Abstand q nahe, so erfolgt eine Assoziation nach Maßgabe der Coulomb'schen Anziehungskräfte. Das Verhältnis von Ionen und Ionenpaaren wird hier durch die Wechselwirkung von Brown'scher Bewegung und Coulomb'schen Anziehungskräften bestimmt. Bei Anlegung eines Feldes werden die Ionenpaare jedoch schon bei einer kleineren Entfernung als q durch das Feld getrennt. Dadurch wird dann auch das Gleichgewicht zwischen Ionenpaaren und undissoziierten Molekülen gemäß dem Massenwirkungsgesetz verändert. Bezeichnen K die Dissoziationskonstanten bei der Feldstärke E bzw. o, so läßt sich das Resultat der Rechnungen von Onsager in einer Reihe darstellen:

$$\frac{K_E}{K_0} = 1 + 2\beta_0 q_0 + \frac{(4\beta_0 q_0)^2}{2!\,3!} + \frac{(4\beta_0 q_0)^3}{3! \cdot 4!},$$

in der

$$q_0 = -\frac{e_1 \cdot e_2}{2 D_0 kT} \quad (>0)$$

ist, und

$$2\beta_0 = E\left(\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_2}{\varrho_2}\right) \Big/ kT\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)$$

darstellt.

$$\frac{e_1}{\varrho_1} \text{ bzw. } \frac{e_2}{\varrho_2}$$

sind die Wanderungsgeschwindigkeiten des Ions 1 bzw. 2. Die Dissoziationskonstante nimmt somit im Bereich nicht allzu großer Feldstärken linear mit dieser zu. Ein Sättigungseffekt ist nicht beobachtet, ist auch nicht zu erwarten bzw. erst bei solchen Werten, wo praktisch der gesamte undissoziierte Anteil aufgespalten ist.

Über die ausführliche Diskussion einer Reihe von Arbeiten von Wien und Schiele an Wasser, Bauer (9) für Azeton, Poole (10) und Schiller (11) für feste Elektrolyte, Whitehead und Marvin (12) für Transformatorenöl und Gemant (13) für Benzol, vgl. die Arbeit von Onsager.

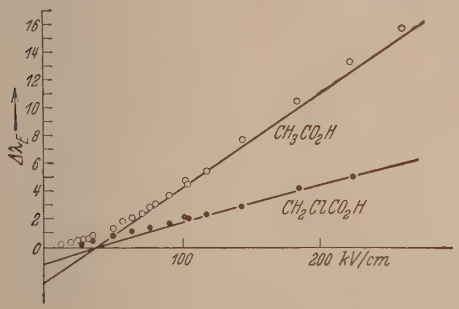


Fig. 6. Dissoziationsspannungseffekt für Essigsäure und Monochloressigsäure.

In der Fig. 6 ist die Erhöhung der Leitfähigkeit von Essigsäure und Monochloressigsäure aufgetragen verglichen mit der Theorie von Onsager. Die Beschreibung der Meßmethodik ist weiter unten im Abschnitt 2a ausgeführt. Hier sei auf folgende beide Punkte aufmerksam gemacht:

1. Der Effekt ist absolut genommen weit größer als bei starken Elektrolyten und 2. er strebt keinem Sättigungswerte zu.

1c. Ebenso wie bei hohen Feldstärken so existieren auch bei höheren Frequenzen noch weitere — nicht aus der Theorie der Ionenwolken ableitbare Effekte —, die die Leitfähigkeit erhöhen. Hier ist zunächst der Dipoleffekt zu nennen, der nach Debye (14) folgende Ursachen hat.

In vielen Lösungen besitzt entweder das Lösungsmittel oder die darin aufgelöste Substanz Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen. Wird nun ein Feld angelegt, so stellen sich die Dipole — insoweit dies die Brown'sche Bewegung, die der Dipolorientierung entgegenwirkt, zuläßt — in die Richtung der Feldstärke ein. Infolgedessen ist hier auch die Dielektrizitätskonstante, gemessen bei niedrigen Frequenzen oder Gleichstrom, größer, als es der aus den Maxwell'schen Gleichungen folgenden Beziehung

$$\varepsilon = n^2$$

(n = Brechungsindex, ε = DK.) entspricht. Bei sehr hohen Frequenzen des Feldes sind dagegen die Dipole in der Lösung nicht mehr in der Lage, dem Feld zu folgen; sie liefern daher auch keinen Beitrag mehr zur DK.: Gleichheit von ε und n^2 im Bereich sehr hoher Frequenzen. In einem dazwischen liegenden Wellenlängengebiet fällt nun die DK. vom Wert für Niederfrequenz auf den optischen Wert, der durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte in den einzelnen Atomen gegeben ist, ab. In diesem Bereich schwingen die Dipolmoleküle noch mehr oder weniger in der Feldfrequenz mit. Diese Schwingungen erzeugen aber durch Reibung starke Joule'sche Wärme, deren Energie dem angelegetem Felde entzogen wird.

Für die Frequenz, bei der dieser Übergang einsetzt, ist maßgebend die Relaxationszeit τ der Dipolmoleküle. (Dieser Begriff ist nicht zu verwechseln mit der oben gebrauchten Relaxationszeit für die Ionenwolken.) Wie eine Rechnung zeigt, ist diese abhängig von der Temperatur T, dem Durchmesser des Moleküls a und der Zähigkeit des Mediums η, nach folgender Beziehung:

$$\tau = \frac{8\,\pi\,\eta\,a^3}{2\,kT}.$$

Diese Gleichung gilt infolge der vereinfachenden Annahmen, Kugelgestalt der Moleküle, makroskopische Zähigkeit an der Mol.-Oberfläche, Benutzung des Stokes'schen Gesetzes, nur näherungsweise, doch ist die Annäherung, wie Untersuchungen von Martin (15) gezeigt haben, verhältnismäßig gut.

Setzt man in diese Formel die üblichen Moleküldimensionen und sonstigen Werte ein

$$(T = 300,\ a = 2 \cdot 10^{-8},\ \eta = 0{,}01),$$

so erhält man für die Relaxationszeit Werte, die in der Größenordnung 1 bis mehrere 10^{-11} sec liegen. Die erforderliche Wellenlänge, in der diese Dipoleffekte auftreten, erhält man nach Multiplikation mit der Lichtwellengeschwindigkeit zu ein bis mehreren cm.

Die nachfolgende, dem Buch „polare Molekeln" von Debye (loc. cit.) entnommene Fig. 7 veranschaulicht die geschilderten Verhältnisse näher. Als Abszisse ist aufgetragen $\log \omega \cdot \tau$. Als Ordinate einmal r, der verallgemeinerte Brechungsindex

$$\varepsilon^2 = r^2\,(1 - i\,\varkappa)^2,$$

anderseits das auf die Wellenlänge in Luft bezogene Dämpfungsdekrement $\varkappa \cdot r$, wobei die Intensität einer Welle nach der Beziehung

$$e^{-2\pi\varkappa r \cdot \frac{s}{\lambda_0}}$$

abnimmt. Man sieht, daß die Dipolabsorption an den Stellen ihren maximalen Wert erreicht, an der die DK. der Lösung den steilsten Abfall aufweist.

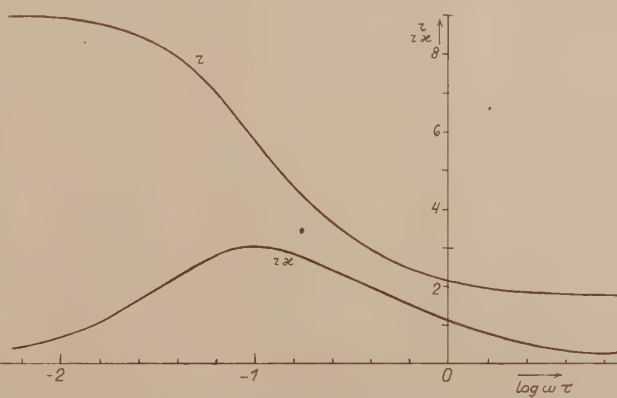


Fig. 7. Absorption und Brechungsindex in Abhängigkeit von der Frequenz in Dipolflüssigkeiten (Wasser).

Wie im obigen Abschnitt gezeigt, liegt diese Wellenlänge unter normalen Umständen etwa im Bereich ein bis mehrere Zentimeter. Die Dipolabsorption wird also bei den üblichen Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit, in denen Wellenlängen von mehreren Metern zur Untersuchung herangezogen werden, nur relativ geringe Werte ausmachen, da man sich hier schon außerhalb des Gebietes der kritischen Dipolabsorption befindet.

Trotzdem hat auch hier die Messung der Dipolleitfähigkeit von Lösungen von Dipolmolekülen in

organischen Lösungsmitteln mit praktisch verschwindend geringer Niederfrequenzleitfähigkeit (bestimmt wird die Hochfrequenzerwärmung) in letzter Zeit eine größere Bedeutung erlangt, da sie einen außerordentlich empfindlichen Nachweis zur Frage, ob die untersuchten Moleküle ein Dipolmoment besitzen, zu erbringen gestattet. Außerdem sind solche Messungen zur Bestimmung der Molekülstruktur und von Relaxationszeiten von Bedeutung.

Um die Größenordnung der hier vorkommenden Leitfähigkeiten aufzuzeigen, seien die nach einer Arbeit von Holzmüller (16) berechneten Werte angeführt. Holzmüller untersuchte die Hochfrequenzerwärmung einer Reihe von Ketonen bei einer Wellenlänge von 3,80 m nach der weiter unten beschriebenen Steighöhenmethode. Nach seinen Angaben läßt sich ausrechnen, daß sein größter Hochfrequenzeffekt, den er an einer einmolaren Lösung von Benzophenon (Mol.-Gew. 182,08, Dipolmoment $2{,}95 \cdot 10^{-18}$ *D*) gefunden hatte, ungefähr einer Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-7}$ reziproken Ohm/cm entspricht. Die Effekte werden dagegen größer, wenn die Konzentration der Dipolmoleküle zunimmt, also dadurch, daß man zu reinen Dipolflüssigkeiten übergeht, und Flüssigkeiten mit entsprechend großer Zähigkeit auswählt. So konnte Mizushima (17) bei einer Wellenlänge von 9 m an Glyzerin bei einer Temperatur von 11° eine Leitfähigkeit von $26 \cdot 10^{-5}$ reziproken Ohm/cm beobachten. Hier wird die Relaxationszeit nach der oben angeführten Formel bereits so groß, daß sie in das Gebiet der verwendeten Wellenlängen hineinkommt.

Bei einer Diskussion von Hochfrequenzleitfähigkeitseffekten an Elektrolyten und kolloiden Lösungen wird man also stets den Einfluß der Dipolleitfähigkeit diskutieren müssen. In diesem Zusammenhang soll sogleich noch ein weiterer Effekt, der ein Anwachsen der Leitfähigkeit bei Hochfrequenz bewirkt, diskutiert werden, obgleich er seiner Auswirkung nach nicht zu den molekularen, sondern zu den kolloiden Lösungen gehört.

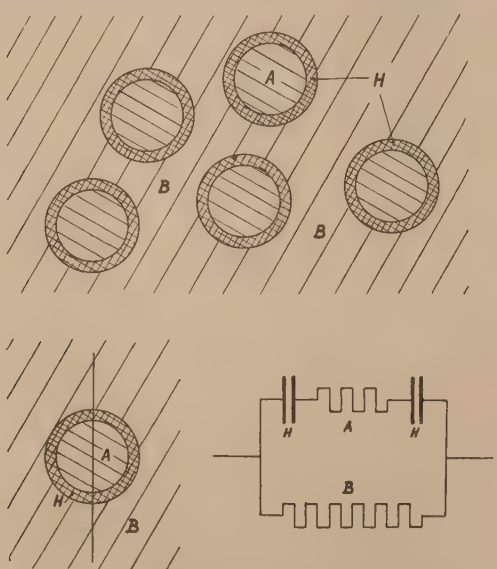


Fig. 8. Schematische Darstellung und Ersatzschaltbild für mit nichtleitenden Hüllen umgebene kolloide Teilchen.

1 d. Es gibt eine Reihe von kolloiden Lösungen, die Mizellen enthalten, die selbst eine gewisse Leitfähigkeit besitzen, die aber mit einer den elektrischen Strom nicht leitenden Hülle umgeben sind (z. B. Fetttröpfchen in Milch mit Kasein- oder Phosphathüllen, Latex, Blut, Bakterien usw.). Wird an eine solche Lösung eine Gleich- oder niederfrequente Wechselspannung angelegt, so kann der Strom nur durch das Dispersionsmittel fließen. In der Fig. 8 sind diese Teilchen schematisch eingezeichnet, A ist das Innere einer Mizelle, B das Dispersionsmittel und H die die Mizelle umgebende nichtleitende Membran. In dem beigegebenen Ersatzschaltbild für eine solche Mizelle sind die gleichen Buchstaben verwandt. Auch hier sieht man, daß der Strom zunächst nur durch B, das ist das Dispersionsmittel, fließen kann, da die eine Kapazität darstellende Membran ja für diesen undurchlässig ist. Wird aber ein Wechselfeld mit sehr hoher Frequenz angelegt, so kommt man in das Gebiet, wo der Widerstand der Kapazität, der ja mit der Frequenz entsprechend der Formel

$$W = \frac{1}{\omega \cdot C}$$

abnimmt, so klein wird, daß er keine Rolle mehr spielt, und der Strom sowohl durch das Dispersionsmittel als auch die Mizellen fließen kann.

Die genauere Durchrechnung dieses Problems ist von H. Dänzer (18) gegeben worden, wobei er auf Ansätze von K. W. Wagner (19) über die Stromleitung in inhomogenen Medien zurückging. Dänzer erhält für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Frequenz die folgende Beziehung:

$$\lambda = \lambda^1 + \frac{\varepsilon^1 \cdot K^1}{4\pi T} \cdot \frac{\omega^2 T^2}{1 + \omega^2 T^2},$$

in der λ^1 die Leitfähigkeit bei Niedergrequenz, ω die Kreisfrequenz und ε, k, T von der Leitfähigkeit und der Dicke der Membran usw. bestimmte Konstanten sind. Aus dieser Formel, die eine gewisse Ähnlichkeit zu der entsprechenden Formel in der Dipoltheorie aufweist, ersieht man, daß bei kleinen ω der zweite Ausdruck verschwindet, während er für große ω asymptotisch einem Grenzwert zustrebt. Die Frequenz, bei der der Leitfähigkeitsanstieg einsetzt, hängt vorwiegend von der Dicke der nichtleitenden Membran ab. Sie wird um so kleiner, je dünner die Membran, d. h. je größer die Kapazität zwischen Dispersionsmittel und Mizellinnerem wird.

Die Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Blut, wie sie von Schaefer (20, 23), Dänzer (21) und Graul (22) in einem weiten Frequenzbereich gemessen worden ist. Als Abszisse ist der Logarithmus der Wellenlänge aufgetragen. Man sieht sehr deutlich, daß bei großen Wellenlängen die Leitfähigkeit nahezu konstant verläuft, dann ziemlich plötzlich der Leitfähigkeitsanstieg einsetzt, worauf bei noch kürzeren Wellen die Leitfähigkeit wieder konstant wird. Aus dem Anstiegsverlauf lassen sich gleichzeitig einige Folgerungen über die Isodispersität der Mizellen und der Membrandicken ziehen. Die gestrichelte Kurve ist theoretisch berechnet, und bezieht sich auf vollkommen homodisperse Teilchen. Die geringe Verflachung des Anstieges läßt auf einen kleinen polydispersen Anteil schließen.

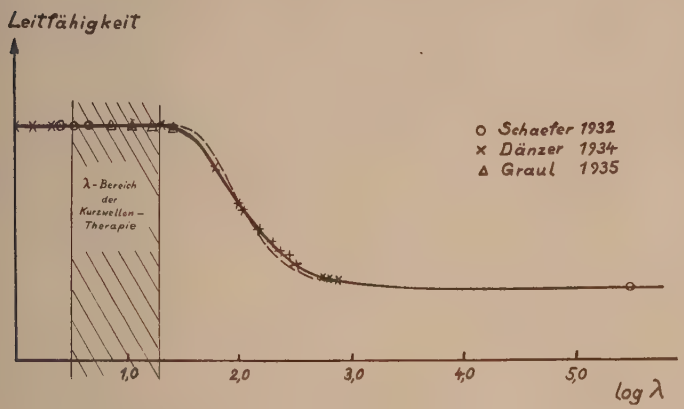


Fig. 9. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Blut von der Frequenz.

Dieser Effekt ist, wie gesagt, strukturbedingt. Hämolysiertes, das ist seiner Hüllen beraubtes Blut, weist ihn nicht auf.

Die erreichbare maximale Leitfähigkeit hängt von der Volumenkonzentration und der relativen Eigenleitfähigkeit der Mizellen ab. Näherungsweise kann man den Effekt überschlagen, indem man die Erhöhung der Leitfähigkeit einfach entsprechend dem Volumenanteil der Teilchen berücksichtigt. Hat man z. B. im ccm das halbe Volumen Dispersionsmittel, desgleichen Mizellen von der gleichen Leitfähigkeit, so wird bei genügend hohen Frequenzen die Leitfähigkeit den doppelten Betrag erreichen, da nunmehr das doppelte Volumen am Stromtransport beteiligt ist.

Dieser Effekt hat eine besondere Bedeutung bei der Kurzwellentherapie und bei biologischen Untersuchungen, da die Erhöhung der Leitfähigkeit hier ziemlich bedeutende Werte annehmen kann und im Inneren solcher Teilchen spezifische Wirkungen ausgelöst werden können (24, 25).

2a. Was die experimentelle Messung dieser Effekte anbetrifft, so ist die Messung der Feldabhängigkeit experimentell sehr schwierig durchzuführen, da bei längerer Einwirkung des starken elektrischen Feldes die entwickelte Joule'sche Wärme und die elektrolytischen Zersetzungserscheinungen jede Messung unmöglich machen. Infolgedessen arbeitet Wien (26) in der von ihm und Mitarbeitern entwickelten Anordnung mit sehr kurzen Stromstößen (Kondensatorentladungen) von etwa 10^{-6} sec Dauer. Der Strom bleibt hierbei nicht konstant, sondern er steigt während der Messung auf einen Maximalwert und klingt dann wieder aperiodisch ab; es ist aber möglich, aus den Abmessungen des Kondensators und dem elektrolytischen Widerstand einen Mittelwert des Stromes auszurechnen und diesen dann für die Auswertung der Ergebnisse einzusetzen. W. Fucks (27) konnte mit Hilfe des Kathodenstrahloszillographen direkt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke verfolgen und zeigen, daß die Mittelwertbildung nach Wien und Malsch gerechtfertigt ist.

Bei den ersten Untersuchungen benutzt Wien eine Ausschlagmethode. Die Meßanordnung besteht aus zwei Kreisen, deren erster die Kapazität, eine Funkenstrecke, den Meßwiderstand und eine Selbstinduktion enthält. Mittels dieser Selbstinduktion wird ein Empfangskreis, der ein Thermoelement enthält, angekoppelt. Die Messung des Stromstoßes im Hauptkreis erfolgt durch Beobachtung der Erwärmung des Thermoelementes, die von einem Galvanometer angezeigt wird. Bei der Messung wird dann in den Hauptkreis der Elektrolytwiderstand und die Vergleichswiderstände eingeschaltet, und zwar so, daß bei beiden das Galvanometer den gleichen Ausschlag zeigt. Die Meßgenauigkeit dieser Anordnung beträgt etwa 1 Proz. Wien und Malsch (28) konnten sie durch Anwendung einer Nullmethode noch um das zehnfache erhöhen. Die Fig. 10 zeigt die Anordnung der Schaltung. Der linke Teil stellt den Hauptkreis mit Funkenstrecke F, Kondensator K, einer Selbstinduktion L und den beiden Widerständen R_1 und R_2 sowie den dazu gehörigen Kopplungsspulen L_1 und L_2 dar. Über diese beiden Kopplungsspulen werden zwei gleichartige sehr dünne Drahtwiderstände O_1,O_2 angekoppelt. Erfolgt an F ein Funkenüberschlag, so werden ebenfalls in den Spulen M_1 und M_2 Stromstöße induziert, die durch die Lämpchen O_1 und O_2 gehen, und diese erwärmen. Dabei ändern sie ihren Widerstand, und diese Widerstandsänderung wird mit Hilfe einer Wheatestoneschen Brückenanordnung gemessen. Die Kapazitäten C_1, C_2 und die Selbstinduktionen S_1, S_2 dienen dazu, um störende Hochfrequenz vom Anzeigegalvanometer fernzuhalten. Bei der Messung selbst wird zunächst bei einem bestimmten Widerstand R_1 und dem Elektrolytkondensator R_E an Stelle von R_2 die Brücke soweit abgeglichen, daß das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Dann wird R_E durch R_2 vertauscht und dieser solange verändert, bis das Anzeigegalvanometer ebenfalls stromlos bleibt. In diesem Fall ist dann $R_E = R_2$, so daß durch diese Vergleichsmethode der unbekannte Widerstand R_E sehr genau ermittelt werden kann.

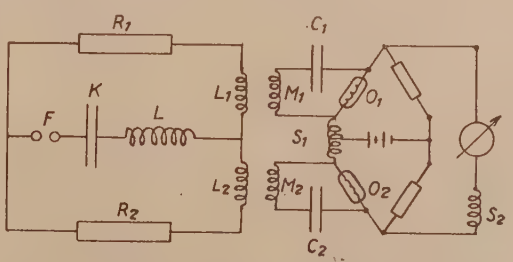


Fig. 10. Baretterschaltung zur Messung der Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Mit Hilfe dieser Meßmethode sind die Feldabhängigkeit des Widerstandes von einer ganzen Reihe von starken Elektrolyten bestimmt worden. Bei den Feldstärken fallen, wie schon im Abschnitt 1a erwähnt, die leitfähigkeitsvermindernde Wirkung des elektrophoretischen und des Relaxationseffektes in Fortfall, so daß die molare Leitfähigkeit sich mit zunehmender Feldstärke dem Wert bei unendlicher Verdünnung asymptotisch nähern sollte. Das ist nun, wie die Untersuchungen gezeigt haben, zumindest auch bei den 1—1-wertigen und 1—2-wertigen Elek-

trolyten der Fall. Auch die höherwertigen Typen nähern sich diesem Werte, wenn auch hier die Übereinstimmung nicht so gut wird.

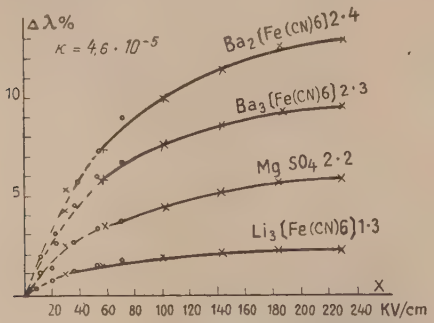


Fig. 11. Spannungseffekt für verschiedene Elektrolyttypen von gleicher Niederfrequenzleitfähigkeit.

Die Fig. 11 gibt das Ansteigen der Leitfähigkeit für vier verschiedene Elektrolyte von verschiedenem Wertigkeitstypus aber gleicher Niederfrequenzleitfähigkeit nach Messungen von Wien und Malsch wieder. Man sieht, daß der Anstieg bei hohen Feldstärken proportional dem Produkt der Wertigkeiten, das für die gegenseitige Beeinflussung der Ionen untereinander maßgebend ist, ansteigt, und daß dieser Anstieg sich asymptotisch einem Grenzwert nähert. Dieser Grenzwert wird bei den niedervalenten Typen eher erreicht als bei den höherwertigen.

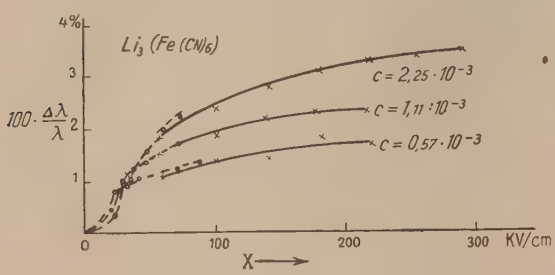


Fig. 12. Spannungseffekt für verschiedene Konzentrationen.

Entsprechend ist der Verlauf des Effektes bei verschiedenen Konzentrationen, wie die Fig. 12 zeigt, in der der Effekt bei verschiedenen Salzkonzentrationen aufgetragen ist.

Nach der Theorie und entsprechend den geringen Konzentrationen ist der Effekt relativ gering. Es handelt sich hier im größten Fall um etwa 10 Proz., in den meisten Fällen sogar um Werte weit unterhalb dieser Grenze. Ein größerer Effekt ist zu erwarten, wenn man zu noch höher geladenen Aggregaten übergeht. Noch höher geladen sind die kolloiden Ionen, die, wie wir deshalb vermuten werden, auch größere Leitfähigkeitseffekte aufweisen werden. Wir werden weiter unten darauf eingehen.

Ein anderer Fall, bei dem eine Erhöhung der Leitfähigkeit weit über das bei starken Elektrolyten gefundene Maß gefunden wurde, tritt bei schwachen Elektrolyten ein. Hier entdeckten Wien und Schiele (6) vor einigen Jahren an Essigsäure und Monochloressigsäure Feldstärkeneffekte, die 5—10mal größer waren als die von starken Elektrolyten. Es ist dies der für schwache Elektrolyte typische Dissoziationsspannungseffekt, der auf einer Erhöhung des Dissoziationsgrades beruht. Über das Ausmaß des Leitfähigkeitsanstieges gibt die Fig. 6 einen Überblick.

Nach Messungen von Gyemant (30, 31) nehmen die Leitfähigkeitseffekte in Benzol, dem er kleine Mengen von organischen Substanzen (Alkohol, Azeton u. a.) zugesetzt hatte, ebenfalls beträchtliche Werte an (1—2 Proz. pro kV-Feldstärke). Dieser Anstieg läßt sich ebenfalls als eine Erhöhung des Dissoziationsgrades in der Flüssigkeit deuten.

Die experimentelle Ausführung der Versuche gestaltet sich hier sehr einfach, da auch bei höheren Feldstärken der fließende Strom so niedrig bleibt, daß auch nach längerem Stromdurchgang keine störende Erwärmung der Lösung eintrat.

Gyemant konnte hier auch die Leitfähigkeit quer zum angelegten Felde messen. Er fand hier bis zu 50 kV/cm keine Änderung der Leitfähigkeit.

Eine Anzahl weiterer Autoren (8, 9, 10, 11, 12, 13) befaßte sich ebenfalls mit der Untersuchung der Effekte an einer Reihe hochisolierender Substanzen. Es wurden in allen Fällen mit den Vorstellungen übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

2b. Für die Bestimmung des Hochfrequenzeffektes an Elektrolyt- und molekularen Lösungen sind zur Messung eine Reihe verschiedener Methoden ausgearbeitet worden, deren Prinzipien an Hand der folgenden Figuren erläutert sei.

1. Fig. 13 die Methode der Hochfrequenzerwärmung. Hier wird der Kondensator mit Hilfe einer angesetzten Kapillare als eine Art Thermometergefäß ausgebildet. An die Platten wird eine mit Hilfe einer Meßeinrichtung (Saitengalvanometer, Röhrengalvanometer oder ähnlichem) gemessene Wechselspannung bekannter Frequenz angelegt. Bei Stromdurchgang erfolgt Erwärmung der Flüssigkeit und Aufsteigen derselben in der Kapillaren. Diese Steiggeschwindigkeit wird beobachtet und zugleich die Apparatur mit Hilfe einer besonderen Stromwendel mit Gleichstrom geeicht. Bei einer Abart dieser Methode wird die Erwärmung nicht durch die Steighöhe der Flüssigkeit, sondern in einem besonderen Kalorimetergefäß verfolgt. Die Methode ist vielfach zur Bestimmung von Dipolverlusten, also sehr geringen Leitfähigkeiten mit prozentual sehr großen Effekten benutzt worden. Vgl. die Arbeiten von Holzmüller (16), Martin (15), Ardenne, Gross und Otterbein (32) u. a. sowie Deubner (33), Malsch (34) u. a.

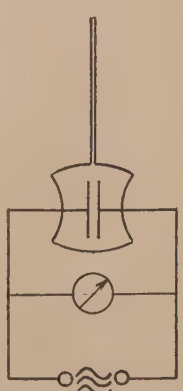


Fig. 13. Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit durch Erwärmung.

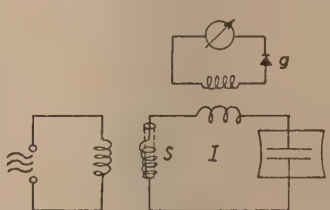


Fig. 14. Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit aus der Dämpfung eines Schwingkreises.

2. Die Methode nach Fig. 14 benutzt die je nach dem Widerstand im Schwingungskreise I variierende Dämpfung. Die in diesem Stromkreis entstehende Resonanzstromstärke wird also proportional dem Widerstand des Elektrolyten im Kondensator K verlaufen und an dem über einen Gleichrichter G angekoppelten Galvanometer abgelesen. Eine Abart dieser Methode verlegt den Elektrolyten in das Innere der Induktionsspule S. Hier ändern sich die Wirbelstromverluste und damit ebenfalls die Resonanzstromstärke im Kreise in ganz entsprechendem Sinne. Die zuerst genannte Abart ist von Sack (35), Geest (36) und Mitarbeitern angewandt worden, während die letzte Methode von Zahn (37) und Whitemore (38) benutzt wurde.

3. Ein weiteres Prinzip zur Messung der Hochfrequenzwiderstände ist in Fig. 15 skizziert. Hier

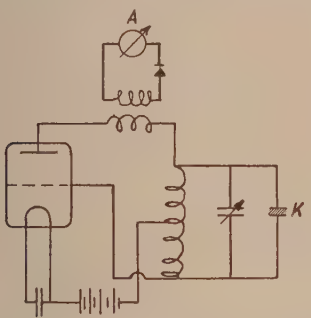


Fig. 15. Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit in einem sich selbst erregenden Schwingkreis.

wird die Amplitude eines sich selbst erregenden Röhrensenders ebenfalls durch den Widerstand des Elektrolyten beeinflußt, und die resultierende Schwingung mit dem angekoppelten Galvanometer A gemessen. Durch geeignete Variation der Betriebsbedingungen läßt sich ein weicher Einsatz der Schwingungen und damit eine gute Empfindlichkeit der Methode erreichen. Diese Methode dient ebenso wie die Methode 2 zur genauen Messung relativ großer Leitfähigkeiten. In der Praxis wird dann so vorgegangen, daß der Elektrolytkondensator durch Fernbedienung hintereinander mit der zu untersuchenden Lösung und mit Elektrolytlösungen bekannten Widerstandes gefüllt wird und aus den Ausschlägen des Galvanometers die wahre Leitfähigkeit interpoliert wird. Messungen nach dieser Methode sind ausgeführt worden unter anderen von Deubner (39) und Mitarbeitern sowie G. Schmid u. a. (57, 58, 59).

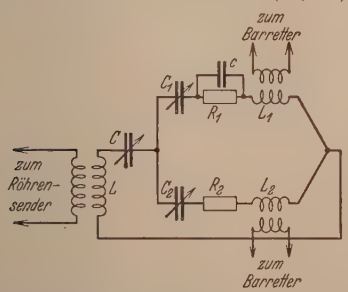


Fig. 16. Barettermethode zur Messung der Hochfrequenzleitfähigkeit.

4. Schließlich sei noch die von Wien (40) angegebene Baretter-Methode nach Fig. 16 aufgezählt. Der Aufbau der Schaltung ist seiner Methode zur Messung der Feldabhängigkeit ganz analog. Der Elektrolytwiderstand sei hier durch die Kombination R_1, c dargestellt, während C_1 und C_2 veränderliche Kapazitäten und R_2 den Vergleichswiderstand darstellen. Ein ganz ähnlich wie in Fig. 10 aufgebauter Baretter-Kreis dient zur Feststellung der Gleichheit der Stromstärken in beiden Kreisen. Bei der Messung wird durch Einfüllen eines Vergleichselektrolyten zunächst bei Variation von C_1 eine Resonanzkurve aufgenommen, und dann der Vergleichselektrolyt durch die zu untersuchende Flüssigkeit ersetzt. Man erhält nun eine zweite Resonanzkurve, deren Lage und Maxima im allgemeinen von der der ersteren verschieden ist. Aus der Abweichung der Lage kann man auf die Änderung in der DK. schließen, während die verschiedene Höhe des Maximums auf den Widerstand der beiden Lösungen schließen läßt. Wegen weiterer Einzelheiten der Methode sei auf die Originalarbeit hingewiesen.

Zu bemerken ist noch, daß die Methoden unter 2—4 im allgemeinen als Relativmethoden ausgebildet werden, d. h. es wird der Widerstand von höherwertigen Lösungen mit 1—1-wertigen Elektrolyten verglichen. Methode 1 findet dagegen vielfach als Absolutmethode Verwendung, freilich meist zur Bestimmung sehr kleiner Leitfähigkeiten.

Über die bei Hochfrequenz erhaltenen Leitfähigkeitseffekte mag zunächst die Fig. 5 einen Überblick geben, die den Dispersionseffekt an 0,01-molarer $CdSO_4$-Lösung in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt. Aufgetragen ist hier als Ordinate der Leitfähigkeitseffekt im Verhältnis zu der Differenz der molaren Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung und der Konzentration 0,001 molar. Dabei beträgt die Leitfähigkeitsverminderung, die auf die elektrophoretische Kraft zurückgeht und die im betrachteten Frequenzgebiet als nahezu frequenzunabhängig angesehen werden darf, 5,6 Proz. und die auf die Relaxationskraft zurückgehende ebenfalls 5,7 Proz. Dieser letztere Anteil kommt nun bei Messungen mit sehr hohen Frequenzen, wie die Figur zeigt und wie schon weiter oben erörtert, in Fortfall. Die Kurve selbst zeigt einen S-förmigen Verlauf; bei einer Wellenlänge von 6,5 m ist z. B. der Relaxationseffekt nur noch zur Hälfte wirksam, d. h. die Leitfähigkeit ist hier um 2,8 Proz. gestiegen.

Auch dieser Effekt, der auf die interionischen Kräfte zurückgeht, ist um so größer, je höher die Konzentration und je höher die Wertigkeit der Ionen ist. Denn sowohl mit der Konzentration als auch mit der Wertigkeit nehmen die interionischen Kräfte erheblich zu. In gleichem Sinne wirkt auch die Viskosität des Lösungsmittels, die die gegenseitige Beeinflussung der Ionen untereinander bewirkt.

Die nächste Fig. 17 zeigt den experimentell von einer Reihe von Autoren (41 und loc. cit.) nach verschiedenen Meßmethoden bestimmten Verlauf der Zunahme der Leitfähigkeit mit der Frequenz für $MgSO_4$, 0,001 n, über einen weiten Wellenlängenbereich. Ausgezogen ist der theoretisch berechnete Verlauf. (Hier ist die Wellenlänge nicht im logarithmischen Maßstab eingetragen, daher die unterschiedliche Kurvenform.) Zur Festlegung der einzelnen Meßpunkte dienten auf den oben beschriebenen Prinzipen 2—4 beruhende Apparaturen.

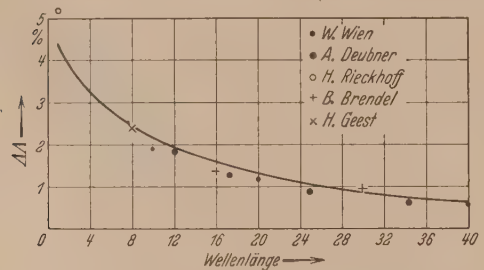


Fig. 17. Hochfrequenzeffekt bei $MgSO_4$, 0,001 n.

Diese Effekte halten sich durchaus in den von der Theorie vorhergesagten und auch bei der Feldabhängigkeit gefundenen Grenzen. Es ist daher sicher, daß hier nur die nach der Theorie der starken Elektrolyte zu erwartenden interionalen Kräfte eine Rolle spielen, dagegen keine Dipolabsorption oder Einflüsse der Inhomogenität des Mediums, wie sie unter 1c und 1d beschrieben sind, vorkommen.

Bestimmung der Hochfrequenzeffekte in nichtwässerigen Lösungsmitteln ergeben teils diesen Befunden entsprechende Resultate. So fand Gärtner (42) im Methylalkohol bei $MgSO_4$ (Molarität 0,072) eine Steigerung der Leitfähigkeit um 5,5 Proz. bei einer Wellenlänge von 15,5 m. Teilweise wurden aber weit höhere Effekte gefunden, z. B. bei $Ca_2Fe(CN)_6$ in einem Glyzerin—Wasser-Gemisch eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf das sechsfache. Dieser Anstieg ist sicherlich zum Teil nicht nur auf die interionalen Kräfte zurückzuführen, wenn sie auch bei der erhöhten Viskosität des Lösungsmittels eine größere Rolle spielen. Sondern es ist anzunehmen, daß auch die Dipolabsorption, wie Mizushima (17) gezeigt hat und wie bereits erwähnt, beim Glyzerin eine beachtliche Rolle spielt.

Sehr interessante Ergebnisse brachte auch die Untersuchung der Leitfähigkeitseffekte bei schwachen Elektrolyten, die eine bei hohen Feldstärken weit über die bei unendlicher Verdünnung herrschende molare Leitfähigkeit hervorbringen können. Hier hat nun Whitmore (38) bei einigen schwachen Elektrolyten gezeigt, daß im Gegensatz dazu der Hochfrequenzeffekt durchaus in der Größenordnung liegt, die man erwartet, wenn man die Lösung als starken Elektrolyten mit der der Zahl der dissoziierten Ionen entsprechenden Konzentration auffaßt und die undissoziierten Moleküle vollkommen vernachlässigt. Whitmore hat bei einer Wellenlänge von 75 cm nach einer Methode nach 2b bei einer Reihe von Salzen ($Co(NO_3)_2$, CdJ_2, $CdBr_2$, LiBr) in Azeton Effekte in der Größenordnung bis 7 Proz. gefunden. Bei einigen Salzen ($ZnCl_2$ und ZnJ_2) treten jedoch erheblich höhere Effekte auf (ca. 50 Proz.), die sich auch dann nicht erklären lassen, wenn man annimmt, daß in der Lösung Komplexionen, die durch Anlagerung von Ionen an undissoziierte Moleküle zustandekommen, vorhanden sind. Whitmore nimmt an, daß hier eine anomale Dipolabsorption der undissoziierten und ein ziemlich großes Dipolmoment aufweisenden Moleküle eintritt. Da die Niederfrequenzleitfähigkeit der Lösungen in Azeton sehr klein ist, kann hier ein gegebener Dipoleffekt einen prozentual größeren Beitrag zur Leitfähigkeit liefern. Die gleichen Salze zeigen in Dioxan überhaupt keine Niederfrequenzleitfähigkeit, dagegen ebenfalls eine — auf Dipolverlusten beruhende — Hochfrequenzleitfähigkeit.

Nach diesem kurzen Überblick über die Theorie, die Untersuchungsmethoden und die Ergebnisse der Hochfrequenz- und Feldeffekte bei starken und schwachen Elektrolyten sollen nun die Verhältnisse bei kolloiden Lösungen und Elektrolyten betrachtet werden. Eine ausführlichere Zusammenstellung vgl. z. B. bei Falkenhagen (43) oder im Handbuch für Experimentalphysik (44).

3a. Geht man nun von den molekulardispersen Lösungen zu den kolloiden Lösungen über, so wird man prinzipiell dieselben Effekte erwarten, mögen auch qualitative Unterschiede bestehen. Die Mizellen werden in elektrischer Hinsicht eine Struktur entsprechend der nächsten Fig. 18 aufweisen. Hier ist in der Kurve das Potential einer negativ geladenen Mizelle in Abhängigkeit vom Abstand aufgetragen, darunter anschaulich die Verteilung der Ionen in der Umgebung des Teilchens. Zunächst liegt an der Teilchenoberfläche die feste oder Stern'sche Doppelschicht, der sich dann die Smoluchowski'sche Doppelschicht anschließt. Hier besteht eine Ionenverteilung, die sich, wie im Absatz 1a skizziert, als ein Gleichgewicht zwischen der Brown'schen Bewegung und der Einwirkung des Potentials der Mizelle einstellt. Die Berechnung des Potentialverlaufes, die in diesem Fall verwickelter ist, da die Vereinfachungen infolge der Höhe des an der Mizelloberfläche herrschenden Potentials nicht mehr zulässig sind, ist zuerst von H. Mueller (45) auf graphische Weise gegeben worden. Danach nimmt das Potential mit wachsendem Abstand vom Teilchen in ähnlicher Weise gegen 0 ab, wie bei den einzelnen Ionen. Die Grenze der Smoluchowski-

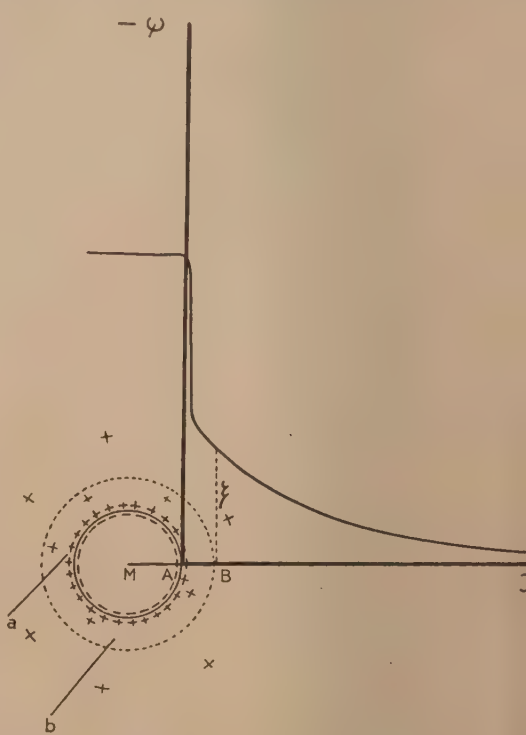


Fig. 18. Potentialverteilung um eine negative Mizelle.

schen Doppelschicht ist dann durch die Dicke der der Mizelle anhaftenden Wasserhaut gegeben. Daran schließt sich die diffuse oder Gouy'sche Doppelschicht an.

Maßgeblich für elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeitsmessungen ist hier das ζ-Potential an der Grenze der Smoluchowski'schen Doppelschicht.

Es ist nun eine sehr bemerkenswerte Tatsache, daß man für die Ladung der Mizelle um Größenordnungen verschiedene Werte erhält, wenn man die Ladung einerseits aus der Wanderungsgeschwindigkeit nach der Stokes'schen Formel berechnet oder anderseits die Werte aus der Leitfähigkeit des Soles oder bei Neutralisation der Mizellen mit entgegengesetzt geladenen Ionen, was sich in gewissen Fällen ausführen läßt, zugrunde legt, vgl. Pauli-Valkó (46).

Eine Deutung dieses Befundes gibt Rutgers (47) in einer kürzlich erschienenen Arbeit über elektrophoretische Geschwindigkeiten kolloider Teilchen. Danach muß man annehmen, daß die Gegenionen, die durch die Smoluchowski-Schicht wandern, an und für sich frei beweglich sind, also zur Leitfähigkeit beitragen. Anderseits üben sie auf die Wanderung der Mizelle eine elektrophoretische Gegenkraft aus, so daß hier nur noch die Differenz zwischen der freien Ladung der Mizelle und der Anzahl der Ionen in der Doppelschicht maßgebend ist. Eine Gegenüberstellung der Werte für die Ladung eines Goldsoles [Pauli und Fuchs, Wintgen (48)] zeigte für die elektrophoretische Ladung 30 Einheiten. Im Sinne der hier skizzierten Theorie heißt das, daß sich 99,9 Proz. der Gegenionen in der Smoluchowski'schen Doppelschicht befinden und nur 0,1 Proz. in der freien Doppelschicht.

Nach den oben beschriebenen theoretischen Ableitungen würde man für derartige Mizellen einen außerordentlich starken Feldeffekt zu erwarten haben. Denn bei genügend hohen Feldstärken wandert die Mizelle ja so schnell, daß die Gegenionen nicht in der Lage sind, die Doppelschicht zu bilden. Die Mizelle würde also unneutralisiert wandern, mit einer dementsprechend viel höheren Geschwindigkeit.

Nun weisen jedoch Sole mit größeren Mizellen nur eine sehr geringe Eigenleitfähigkeit des kolloiden Bestandteiles auf, der fast immer durch die in der Lösung vorhandene Ionenleitfähigkeit überdeckt wird. Vgl. z. B. die Ableitung von Bikerman (49) oder Pauli-Valkó (50). Es ist dann aber auch unwahrscheinlich, daß sie einen stärkeren, auf den kolloiden Anteil zurückgehenden Feldeffekt aufweisen werden, bzw. daß man aus dem Feldeffekt wesentliche Schlüsse auf die Doppelschicht ziehen könnte.

Wesentlich anders wird das Bild jedoch, wenn man mit Hilfe ultramikroskopischer Methoden die individuelle Wanderungsgeschwindigkeit einer einzelnen Mizelle in Abhängigkeit von der Feldstärke bestimmt. Aus solchen Untersuchungen sollte man weitgehende Aufschlüsse über die Natur der Doppelschicht und die Verteilung der Ladungen erwarten. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß derartige Untersuchungen im hiesigen Institut vorbereitet werden.

Es sind indessen an wesentlich feindisperseren Systemen Messungen der Feldabhängigkeit angestellt worden, bei denen der Leitfähigkeitsanteil der kolloiden Phase einen wesentlicheren Teil ausmacht. Sehr schön ist dies aus den Versuchen von Schiele (51) ersichtlich. Er bestimmt die Feldabhängigkeit verschiedener

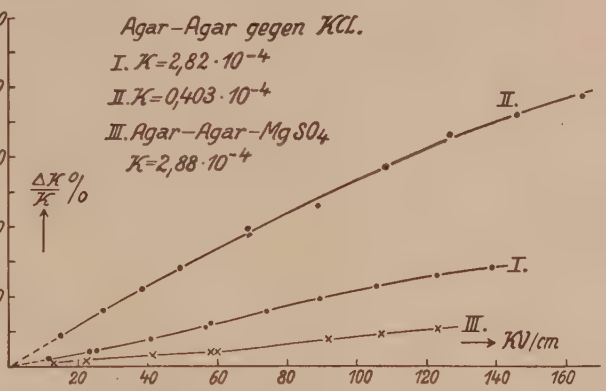
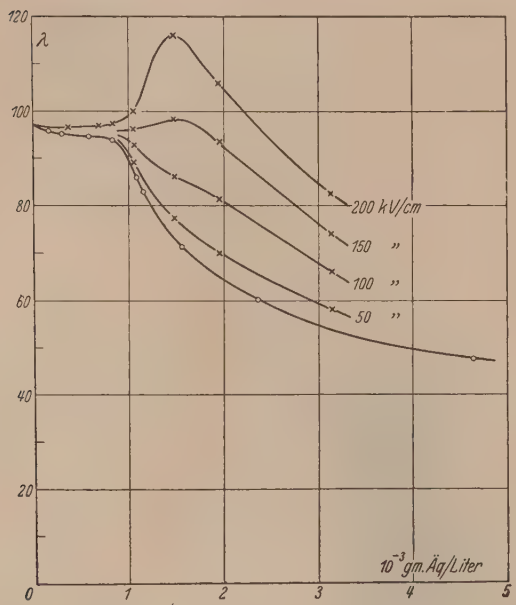


Fig. 19. Feldeffekt von Agar-Gelen mit verschiedenem Reinheitsgrad.

bei Zimmertemperatur eben steifer Agar-Gele. Er erhielt die in der Fig. 19 graphisch aufgetragenen Ergebnisse, und zwar ist die Leitfähigkeitszunahme in Prozenten gegen die Feldstärke aufgetragen. Die mittlere Kurve bezieht sich hier auf aus handelsüblichem Agar hergestelltes Gel. Der Effekt hält sich hier etwa in den bei molekularen Systemen erwarteten Grenzen für Ionen mit sehr hoher Wertigkeit. Da das Gel noch eine relativ hohe Niederfrequenzleitfähigkeit aufwies, vermuteten die Autoren, daß es noch verhältnismäßig stark (durch Sulfate) verunreinigt war. In der Tat konnten sie durch mehrfache Dialyse und Abdekantieren ein etwa gleich konzentriertes Gel von wesentlich niedrigerer Niederfrequenzleitfähigkeit herstellen. Der Feldeffekt blieb bei diesem Gel genau so groß wie bei dem verunreinigten, jedoch ist er jetzt relativ zur Niederfrequenzleitfähigkeit des Geles wesentlich angestiegen. Schließlich wurde dem Gel absichtlich noch eine derartige Menge Elektrolyt zugesetzt, daß die Leitfähigkeit auf den sechsfachen Betrag zunahm. Hier wird nun der relative Feldeffekt nur ein Sechstel des vorherigen ausmachen (Kurve 3). Damit erscheint erwiesen, daß der beobachtete Effekt ausschließlich auf die kolloiden Bestandteile des Gels zurückzuführen ist.

Eine weitere Untersuchung der Feldabhängigkeit führten Malsch und Hartley (52) am Cetylpyridoniumchlorid aus. Aus dem eigenartigen Verlauf der Leitfähigkeit gegenüber der Konzentration (Fig. 20 unterste Kurve) haben Grindley und Bury (53) geschlossen, daß bei einer bestimmten Konzentration, an der die Leitfähigkeitskurve stark abfällt, eine Zusammenlagerung der Moleküle zu Mizellen eintritt. Bei einer Aggregation von n Molekülen nimmt bekanntlich der Durchmesser des Aggregates mit $n^{1/3}$, die Ladung mit n, das Potential, das proportional der Ladung und umgekehrt proportional der Kapazität, d. h. dem Durchmesser ist, also mit $n^{2/3}$ zu. Die Doppelschichten werden infolgedessen eine größere Anzahl der Gegenionen binden können als die einzelnen Moleküle. Die Leitfähigkeit nimmt infolgedessen ab. In der Fig. 20 sind außerdem noch die Feldeffekte gegenüber der Konzentration im gleichen Maßstab mit eingetragen. Bei einer Feldstärke von 200 kV nimmt die molare Leitfähigkeit zunächst mit der Konzentration ab. Hier hält sich der Feldeffekt durchaus in den bei molekularen Lösungen gefundenen Grenzen. Dann folgt aber bei der Konzentra-



[Ordinate = Äquivalente Leitfähigkeit.]

Fig. 20. Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit von Cetylpyridoniumchlorid bei verschiedener Konzentration.

tion, in der die Niederfrequenzleitfähigkeit plötzlich absinkt, ein ebenso steiler Anstieg der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken, und zwar noch über den Wert bei unendlicher Verdünnung. Bei noch höheren Konzentrationen stellt sich wieder der erwartete Verlauf ein. Infolge der stärkeren gegenseitigen Bindung der Ionen und Mizellen fällt die Leitfähigkeit wieder ab. Die zwischen diesen Extremen liegenden Kurven zeigen den Verlauf bei anders gewählten Feldstärken.

Die interessante Tatsache, daß bei sehr hohen Feldstärken die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung überschritten wird, erklären Verfasser folgendermaßen. Die Gegenionen wandern hier vollkommen frei, liefern also denselben Beitrag wie bei unendlicher Verdünnung, dagegen haben die Mizellen, wie oben gezeigt, ein höheres Potential wie die Moleküle, aus denen sie zusammengesetzt sind. Sie werden also jetzt schneller wandern, und infolgedessen wird die Gesamtleitfähigkeit zunehmen.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke ist in allen Fällen ziemlich linear. Ein Umbiegen der Kurven, d. h. ein Sättigungseffekt, konnte nicht beobachtet werden.

Soweit die Feldstärkenabhängigkeit der kolloiden Systeme. Die Verhältnisse sind im einzelnen noch nicht ganz geklärt. Es ist anzunehmen, daß Dissoziationsspannungseffekte bei den angeführten Untersuchungen eine Rolle spielten. Doch reicht hier bei den großen Variationsmöglichkeiten der Systeme das experimentelle Material nicht aus, eindeutige Aussagen zu machen.

3b. Eine weit größere Anzahl von Arbeiten liegt vor, die sich mit der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Frequenz befassen. Hier waren es neben wissenschaftlichen auch medizinische und technische Gesichtspunkte, die die Untersuchungen veranlaßten.

H. J. Curtis und H. Fricke (54) haben kürzlich an einer ganzen Reihe von kolloiden und grobdispersen Systemen den Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz (Frequenzbereich 32 bis 1600 Kilohertz) mitgeteilt.

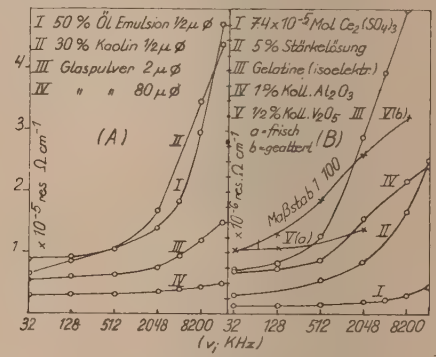

I 50 % Öl Emulsion ½μ ø
II 30 % Kaolin ½μ ø
III Glaspulver 2μ ø
IV " " 80μ ø
(A)
I 74×10⁻⁵ Mol Ce₂(SO₄)₃
II 5 % Stärkelösung
III Gelatine (isoelektr.)
IV 1 % Koll. Al₂O₃
V ½ % Koll. V₂O₅
a = frisch
b = gealtert
(B)
Maßstab 1/100
32 128 512 2048 8200 32 128 512 2048 8200
(ν; KHz)

Fig. 21. Frequenzeffekte verschiedener kolloider Lösungen.

Die Autoren erhalten, wie die Fig. 21 zeigt, bemerkenswert große Effekte, auch an grobdispersen Systemen. Zum Vergleich wurden Messungen an einer molekularen Lösung, dem $Ce_2(SO_4)_3$ ausgeführt, Kurve B. Nach der Theorie ändert sich hierbei die Leitfähigkeit nur um wenige Prozente. Das Experiment zeigt dagegen auch hier einen Anstieg auf etwa den doppelten Wert. Der gleiche Anstieg findet sich auch in A bei der groben Glaspulversuspension (80 μ ⌀). Man wird daher annehmen dürfen, daß diese Beträge des Effektes auf apparative Eigenheiten zurückgehen, während der Rest, der immerhin einen noch recht beträchtlichen Bruchteil des Ergebnisses ausmacht, den wahren Hochfrequenzeffekt darstellt.

Bemerkenswert ist der Kurvenverlauf bei frischen und gealterten Vanadinpentoxydsolen. Das frische Sol weist keinerlei Effekt auf, das gealterte diesen jedoch in sehr hohem Maße.

Es ist anzunehmen, daß bei diesen Versuchen in erster Linie Relaxationseffekte eintreten, und nur zum Teil (Gelatine?) auch Dipoleinflüsse eine Rolle spielen.

Eine Reihe weiterer sehr eingehender und ausführlicher Untersuchungen sind von G. Schmid und Mitarbeitern ausgeführt worden. Sie benutzen eine Methode nach Prinzip 3 und geben zugleich eine ausführliche Diskussion ihrer Ergebnisse im Hinblick auf die Struktur der untersuchten Kolloide.

Messungen am Kongorot- und Kongoblausol (55). Die Herstellung der Lösungen erfolgte aus Kongorotlösung, die durch Dialyse bei 110 V während 2 Wochen nach den Vorschriften von Pauli und Weiss (56) gereinigt wurde. Das Kongorotsol wurde dann aus diesem Kongoblausol durch Titration mit CO_2-freier NaOH erhalten. Die Tabelle I zeigt nun die Ergebnisse der Messungen.

Die Effekte sind im Vergleich zu den gewöhnlich erhaltenen Werten außergewöhnlich hoch. So zeigen z. B. $K_3Fe(CN)_6$-Lösungen bei den Konzentrationen, die den Kongorotkonzentrationen ungefähr äquivalent sind, nur Effekte von 1—5 Proz. Also im Vergleich zu obigen sehr geringe Werte. Hieraus wird man schließen können, und dies steht auch mit den heutigen Anschauungen über die Struktur dieser

Tabelle I. Hochfrequenzeffekt von Kongorot- und Kongoblausolen. Temperatur 20 Grad.

Substanz	Konzentr. Proz. Trocken-rückstand	Spez. Leitfähigkeit rez. Ohm · 10^5 Nieder-frequenz	Hoch-frequenz	Hoch-frequenz-effekt Proz.
Kongobl.	0,32	7,51	9,89	31,7
Kongobl.	0,16	3,80	4,91	29,2
Kongorot	0,16	33,0	36,9	11,8
Kongorot	0,08	17,7	18,8	6,2

Kolloide nicht im Widerspruch, daß in den Kongorotlösungen sehr stark geladene kolloide Kongorotanionen einwertigen Na-Ionen gegenüberstehen. Die beträchtlichen Werte der Ladung der Anionen, die bekanntlich von wesentlichem Einfluß auf die Größe des Effektes sind, machen dies verständlich.

Das Kongoblausol ist nun noch viel stärker aggregiert wie die Kongorotteilchen, und infolgedessen sind diese Einflüsse hier noch größer als beim Kongorot.

Es wäre schließlich noch denkbar, das die Messungen durch ein permanetes Dipolmoment der Teilchen gefälscht worden wären, doch ist dies hier mit sehr großer Sicherheit nicht der Fall.

Zwei weitere Arbeiten von G. Schmid und Mitarbeitern (57, 58) befassen sich mit Untersuchungen der Dispersion der Leitfähigkeit von Kaseinlösungen in 0,01 n Alkali- und Erdalkalilaugen. Diese, bekanntlich Eiweißstoffe vom Molekulargewicht in der Nähe von 300000, wurden aus dem Merck'schen Kasein „Hammarsten" ohne weitere Reinigung hergestellt und in Konzentration 0,96 und 1,92 Proz. untersucht.

Bei diesen Alkali- und Erdalkalikaseinaten ist die Frage nach ihrer Natur noch weitgehend offen. Es besteht hier eine elektrostatische Auffassung, die annimmt, daß die beiden Bestandteile vollständig in Ionen dissoziiert sind und nur eine gegenseitige elektrostatische Anziehung eintritt, sowie die rein chemische Auffassung, die der Meinung ist, daß es sich hier um eine vollständige, durch chemische Anziehungskräfte zusammengehaltene Verbindung handelt und die nur zum geringen Teil dissoziiert ist. Für beide Theorien lassen sich eine Reihe von Argumenten beibringen. Z. B. zeigen Überführungsmessungen, daß bei Erdalkali-Kaseinaten sehr unterschiedliche Mengen, in einigen Fällen sogar mehr Erdalkali zur Kathode als zur Anode überführt werden. Gerade diese Tatsache galt als besondere Stütze für die chemische Auffassung, da hier sich eine sehr individuelle und sehr starke Bindung der Erdalkalionen an die Eiweißmoleküle offenbarte. Die Niederfrequenzleitfähigkeit ist bei den Erdalkalikaseinaten dreimal geringer als bei den Alkalien. Dies ließe sich elektrostatisch als eine Erhöhung der interionalen Kräfte, chemisch als eine Verstärkung der Komplexbildung bzw. Herabminderung der Dissoziation verstehen.

Nun, die Messung der Dispersion der Leitfähigkeit scheint hier in der Lage zu sein, ein eindeutiges Urteil im Sinne der elektrostatischen Auffassung zu geben.

Die Fig. 22 zeigt nun die gemessenen Dispersionen der Leitfähigkeit für eine 1,92proz. Kaseinlösung in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Man sieht aus der Figur, daß der Effekt im erwarteten Maße an-

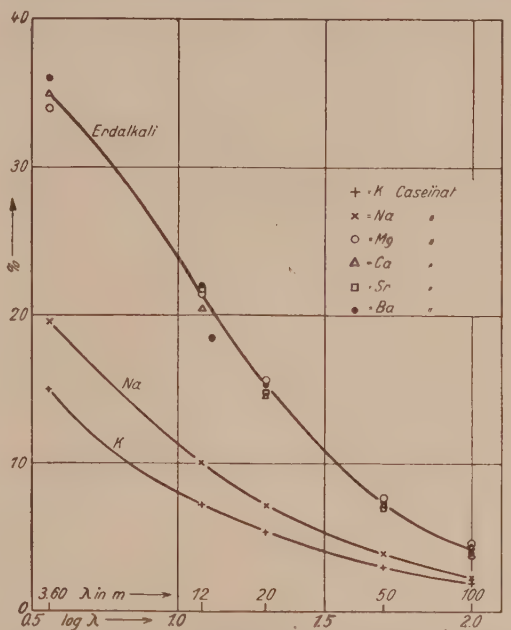


Fig. 22. Leitfähigkeitdispersion einer 1,92 prozentigen Kaseinlösung.

steigt, größer als bei den starken Elektrolyten wird, und daß sich hier keine individuellen Unterschiede bei den verschiedenen Erdalkalien bemerkbar machen. Der Effekt ist größer als bei den 0,96proz. Lösungen.

Bei den Alkalien sind dagegen die Unterschiede gegenüber der 0,96proz. Lösung nicht sehr groß, dagegen macht sich ein individueller Unterschied der einzelnen Ionen bemerkbar. Dieser Unterschied läßt sich jedoch auf Grund der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Na- und K-Ionen ($\Lambda_{Na} = 51$, $\Lambda_K = 74$) verständlich machen. Einerseits wird die absolute Größe des Relaxationseffektes beim K kleiner sein als beim Na (dies lassen Vergleiche der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und der Versuchskonzentration erkennen). Daher ist einmal die Zunahme der Hochfrequenzleitfähigkeit beim Na stärker als bei K. Zum anderen bedingt die größere Beweglichkeit für K eine kleinere Relaxationszeit als für Na. Dies bedeutet wiederum, daß der Effekt für die gleiche Wellenlänge beim K kleiner sein muß als beim Na. Beide Abweichungen zusammen reichen gerade hin, um den Unterschied der beiden Kurven zu erklären.

Es zeigt sich somit, daß diese Experimente mit der elektrostatischen Auffassung der Kaseinate sehr gut übereinstimmen. Die Tatsache, daß bei den Erdalkalikaseinaten sehr eigenartige Überführungszahlen auftreten, läßt sich dann so deuten, daß hier ein Mittelding zwischen rein elektrostatischer und chemischer Bindung eintritt. Die elektrostatischen Kräfte werden hier schon so groß, daß in manchen Fällen die Ionen dauernd in der Anziehungssphäre der gleichen Mizelle verbleiben.

Eine weitere Arbeit von G. Schmid und Larsen befaßt sich mit dem Hochfrequenzeffekt einiger Seifen. Bei diesen ist der Zerteilungsgrad in ähnlicher Weise wie oben beim Cetylpyridonium-

chlorid von der Konzentration abhängig, in dem Sinne, daß bei kleinen Konzentrationen die Lösung molekulardispers ist, dagegen mit höherer Konzentration die Moleküle zu Mizellen zusammentreten. Die Hochfrequenzeffekte bestätigen diese Vorstellung. Bei kleinen Konzentrationen sind sie demgemäß sehr klein (3 Proz.), und erst wenn Mizellbildung eintritt, steigen sie, wie die nächste Fig. 23 zeigt, stark an. Bemerkt sei, daß nach Ansicht der Verfasser der Dipoleinfluß in allen Fällen kleiner als 3 Proz. sein muß. Es ist nämlich anzunehmen, daß im molekularen Zustand die Moleküle den größten Dipoleffekt zeigen sollen, hier ist der ganze Hochfrequenzeffekt jedoch nur 3 Proz.

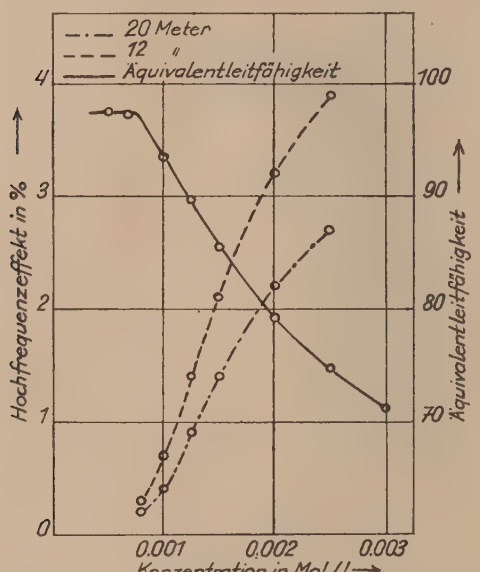


Fig. 23. Leitfähigkeitsabhängigkeit von Cetylpyridoniumchlorid.

Verfasser haben die Untersuchungen auch auf den Fall des Cetylpyridoniumchlorides ausgedehnt, von dem oben bereits die Feldeffekte von Malsch und Hartley gemessen wurde. Verfasser erhalten den ganz entsprechenden Hochfrequenzeffekt mit einem steilen Anstieg bei beginnender Mizellbildung.

Eine Reihe weiterer Arbeiten befaßt sich mit der in Hinblick auf die Ausbreitung elektrischer Radiowellen wichtigen Frage nach der Abhängigkeit des Widerstandes von Böden von der Wellenlänge. Da es sich bei Böden um den Kolloiden verwandte Systeme handelt, seien die Messungen kurz mit angeführt.

Die ersten Messungen in dieser Richtung wurden von O. Strutt (60) ausgeführt. Er legte an ein im Erdboden verlegtes Lecherdrahtsystem eine Wechselspannung von Frequenzen zwischen 50 und $2 \cdot 10^7$ Hertz an und verfolgte die Abnahme der Wechselspannung längs der Leitung. Diese Methode liefert als Ergebnis eine Kombination zwischen der DK. und der Leitfähigkeit, aus dem allerdings nicht ohne weiteres die Komponenten einzeln bestimmt werden können. Aus seinen Messungen kann Strutt den Schluß ziehen, daß die Leitfähigkeit zwischen 500 und $2 \cdot 10^7$ Hertz angenähert konstant bleibt. Dagegen wurde vom selben Verfasser mit Hilfe einer verfeinerten Methodik für trockenen Sand zwischen den Frequenzen 50 und $2 \cdot 10^4$ Hertz eine Leitfähigkeitszunahme auf das 40fache, bei demselben Sand in leicht angefeuchtetem Zustand, eine Erhöhung auf das 1,4fache gefunden. Hierbei unterschieden sich die Leitfähigkeiten bei der höheren Frequenz kaum voneinander.

Ein geringer Anstieg der Leitfähigkeit wurde auch von Feldman (61) beobachtet. Er fand bei Untersuchung einer Reihe von verschiedenen Lehmsorten bei Frequenzen von $9{,}4—37{,}5 \cdot 10^7$ Hertz (32—8 m Wellenlänge) durchschnittlich einen Leitfähigkeitsanstieg von 10 Proz.

Eine große Anzahl von Böden ist von Smith Rose (62) in einem sehr weiten Frequenzbereich untersucht worden. Vor allem wurde der Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes systematisch verfolgt. Hier steigt die Leitfähigkeit von $10^3—10^7$ Hertz linear mit der Frequenz an; in der Mehrzahl der untersuchten Fälle auf etwa den doppelten Wert. Steigender Wassergehalt setzt die Niederfrequenzleitfähigkeit herauf, ebenfalls, aber in geringerem Maße, die Hochfrequenzleitfähigkeit, so daß der Effekt in diesen Fällen prozentual geringer wird.

Von Interesse war eine Messung an Granitpulver, bei dem die Leitfähigkeit auf den 1000fachen Betrag zunahm.

Zum Schluß sei noch ganz kurz auf die Bedeutung der Leitfähigkeitsanomalien in der Medizin hingewiesen. Hier ist vor allem die Erscheinung, daß bei genügend hohen Frequenzen der Strom in der Lage ist, nichtleitende Hüllen kapazitiv zu überbrücken und in die eigentliche Zellsubstanz einzudringen, von Bedeutung. Die Theorie der Erscheinungen ist bereits oben erwähnt (Abschnitt 1d) und auch ein Schaubild für die Leitfähigkeit solcher Systeme (Blut) in Abhängigkeit von der Frequenz gegeben.

Literaturverzeichnis.

1. F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Auflage (Leipzig und Berlin 1916).
2. P. Debye und E. Hückel, Physik. Z. **24**, 185, 305 (1923).
3. P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Z. **29**, 121, 401 (1928).
4. L. Onsager, Physik. Z. **28**, 277 (1927).
5. H. Falkenhagen, Elektrolyte (Leipzig 1932).
6. M. Wien und J. Schiele, Physik. Z. **32**, 545 (1931).
7. L. Onsager, J. chem. Physic. **2**, 599 (1934).
8. N. Bjerrum, Erg. exakt. Naturwiss. **5**, 125 (1926).
9. F. Bauer, Ann. Physik (5) **6**, 253 (1930).
10. H. H. Poole, Philos. Mag. J. Sci. **32**, 112 (1916); **34**, 204 (1927); **42**, 488 (1931).
11. H. Schiller, Ann. Physik (4) **81**, 32 (1926).
12. Whitehead und Marvin, A. I. I. E. Trans. **48**, 299 (1929); **49**, 647 (1930).
13. A. Gemant, Elektrotechn. Z. **54**, 468 (1933).
14. P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929).
15. G. Martin, Physik. Z. **37**, 665 (1936).
16. W. Holzmüller, Physik. Z. **38**, 574 (1937).
17. S. Mizushima, Physik. Z. **28**, 418 (1927).
18. H. Dänzer, Ann. Physik (5) **20**, 463 (1934).
19. K. W. Wagner, Arch. Elektrotechn. **2**, 371 (1914).
20. H. Schaefer, Z. exper. Med. **98**, 257 (1936).

21. H. Dänzer, Ann. Physik (5) **20**, 463 (1934); (5) **21**, 783 (1934/35).
22. F. Graul, Ann. Physik (5) **24**, 326 (1935).
23. B. Rajewski und H. Schaefer, Kolloid-Z. **77**, 257 (1936).
24. E. Schliephaake und W. Haase, Strahlentherapie **40**, 133 (1931).
25. E. Schliephaake, Z. exper. Med. **66**, 212 (1929).
26. M. Wien, Ann. Physik (4) **83**, 327 (1927); (4) **85**, 795 (1928).
27. W. Fucks, Ann. Physik (5) **12**, 306 (1932).
28. J. Malsch und M. Wien, Ann. Physik (4) **83**, 317 (1927).
29. J. Schiele, Physik. Z. **34**, 60 (1933).
30. A. Gyemant, Physik. Z. **29**, 289 (1928).
31. A. Gyemant, Wissenschaftl. Veröff. Siemens-Konzerns **7**, 134 (1928).
32. M. v. Ardenne, O. Groos und G. Otterbein, Physik. Z. **37**, 533 (1936).
33. J. Hiegemann, Physik. Z. **35**, 91 (1934).
34. J. Malsch, Physik. Z. **33**, 19 (1922); Ann. Physik **12**, 865 (1932).
35. H. Sack, Physik. Z. **29**, 627 (1928).
36. B. Brendel, O. Mittelstaedt und H. Sack, Physik. Z. **30**, 576 (1929).
37. H. Rieckhoff und H. Zahn, Z. Physik. **53**, 619 (1929).
38. B. G. Whitemore, Physik. Z. **34**, 649 (1933).
39. A. Deubner, Physik. Z. **30**, 946 (1929); **33**, 223 (1932).
40. M. Wien, Ann. Physik (5) **11**, 429 (1931); Physik. Z. **31**, 793 (1930); **32**, 183 (1931).
41. H. Geest, Physik. Z. **34**, 660 (1933).
42. H. Gärtner, Physik. Z. **32**, 919 (1931).
43. H. Falkenhagen, Erg. exakt. Naturwiss. **14**, 130 (1935).
44. W. Wien und F. Harms, Handb. f. Experiment. Physik, XII, 1 (Leipzig 1932), S. 201.
45. H. Mueller, Kolloid-Beih. **26**, 257 (1928).
46. Wo. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), S. 275.
47. A. J. Rutgers, Chem. Weekbl. **35**, 67 (1938).
48. Wo. Pauli und E. Valkó, loc. cit. S. 497.
49. I. I. Bikerman, J. Chim. physique **32**, 460 (1935).
50. Wo. Pauli und E. Valkó, loc. cit. S. 277.
51. J. Schiele, Physik. Z. **34**, 60 (1933).
52. J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. Abt. A. **170**, 321 (1934).
53. Grindley und Bury, J. chem. Soc. (London) **1929**, 679.
54. H. J. Curtis und H. Fricke, Physic. Rev [2], **48**, 775 (1934).
55. G. Schmid und A. V. Erkkila, Z. Elektrochem. **42**, 737 (1936).
56. Wo. Pauli u. Weiss, Biochem. Z. **203**, 103 (1928).
57. G. Schmid und A. V. Erkkila, Z. Elektrochem. **42**, 781 (1936).
58. G. Schmid und T. R. Aalto, Z. Elektrochem. **43**, 907 (1937).
59. O. Strutt, Elektr. Nachricht. Techn. **7**, 387 (1930).
60. C. B. Feldmann, Proc. Inst. Rad. Eng. **21**, 764 (1933).
61. R. L. Smith-Rose, J. Inst. Lect. Eng. (London) **75**, 221 (1934).

XV. National Colloid Symposium.

Bericht über die 15. Hauptversammlung nach Autorreferaten.

Die XV. Hauptversammlung der amerikanischen Kolloid-Gesellschaft fand statt vom 9. bis 11. Juni in Cambridge, Mass., in den Räumen des Massachusetts Institute of Technology unter Leitung von Prof. Dr. H. B. Weiser (Houston, Texas) als Vorsitzendem und Prof. Dr. E. A. Hauser (Cambridge) als Sekretär und Geschäftsführer. Teilnehmerzahl ca. 200. Ehrengast Prof. Wo. Ostwald (Leipzig).

Wir geben im folgenden die Autor-Referate der 25 gehaltenen Vorträge[1]).

1. Kolloidflockung und Elektrolyt-Aktivitätskoeffizient. Von Wo. Ostwald, Universität Leipzig.

Gewöhnlich spielt in den Theorien über die Stabilität der Kolloide der disperse Anteil, also die Mizellen und ihre Veränderungen die Hauptrolle. In dem vorliegenden Referat steht das Dispersionsmittel des Sols im Mittelpunkt der Theorie, das (bei Hydrosolen) immer aus einer Elektrolytlösung besteht. Das quantitative Charakteristikum einer Elektrolytlösung, wie beispielsweise des Dispersionsmittels, ist heute ihr Aktivitätskoeffizient, der z. B. nach der Debye-Hückel'schen Theorie ausgerechnet wird. Die Einführung dieses Koeffizienten für die dominierenden Ionen führt zu den folgenden quantitativen Gesetzmäßigkeiten:

Die Flockung hydrophober Sole durch normale Neutralsalze tritt mit sehr guter Annäherung bei dem gleichen Wert des Aktivitätskoeffizienten des dominierenden Ions ein. Der quantitative Ausdruck für die Schulze-Hardy'sche Regel wird also:

$$m_k = 2\,K/z_+^5\ (z_+ + z_-),$$

worin m_k die flockende Molarität, z_+ die Wertigkeit des dominierenden Kations, z_- die des Anions bedeutet. Werden in der Burton'schen Regel die Ausdrücke der neuen Theorie eingesetzt, so hat das zur Folge, daß die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bei höheren Solkonzentrationen absolut wird. Die Erscheinung der „unregelmäßigen Reihen" kann quantitativ erfaßt werden; einander entsprechende Flockungswerte des Sols vor und nach der Ladungsumkehrung haben den gleichen Wert des zugehörigen Aktivitätskoeffizienten. Die Theorie sagt auch den „Ionenantagonismus" bei der Flockung mit Salzgemischen voraus und formuliert ihn. Die Änderung der Flockungswerte mit der Temperatur und in Gegenwart von Nichtelektrolyten, wie Alkohol, befindet sich gleichfalls mit der Theorie in guter Übereinstimmung.

Der Verfasser kommt zu der Schlußfolgerung, daß vor allem die Anziehungskräfte zwischen den Ionen des elektrolythaltigen Dispersionsmittels, ausgedrückt durch dessen Aktivitätskoeffizienten, zur

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

Erklärung der Koagulationserscheinungen hydrophober Sole herangezogen werden müssen.

2. Eine neue Anschauung über die Reaktionen des kolloiden Goldes. Von Hans M. Cassel, Colgate-Palmolive-Peet Company.

Gegenwärtiger Stand der Theorie: Die Theorie der diffusen Doppelschichten kann zugegebenermaßen zwei Erscheinungen nicht erklären: Erstens, daß durch geringe Mengen bestimmter Nicht-Elektrolyte eine teilweise Flockung erreicht werden kann, welche sich durch wohldefinierte Farbumschläge bemerkbar macht; zweitens die Schutzwirkung (möglicherweise der gleichen) Nichtelektrolyte, die diese bei der Anwendung höherer Konzentrationen ergeben.

Zsigmondy nahm an, daß bei der Agglutination (Sensibilisierung) mehr als ein Goldteilchen von einem Nicht-Elektrolytteilchen gebunden wird, während bei der Schutzwirkung einzelne Goldpartikeln von mehreren Nichtelektrolytteilchen umgeben sind. Aber diese Anschauung kann die Wechselwirkung zwischen geschützten Goldsolen und starken Elektrolyten nicht erklären. Auch eine zufriedenstellende Erklärung für die charakteristische Unterbrechung des Teilchenwachstums trotz der Gegenwart der Elektrolyten steht noch aus.

Neue Anschauung: Der vorliegende Versuch, zu einer einheitlichen Ansicht über die Reaktionen des Goldsols zu gelangen, gründet sich auf die Annahme, daß die Teilchen des Nichtelektrolyten nicht unbeweglich starr sind, sondern Filme (Langmuir) auf den Goldpartikeln bilden können. Weiterhin muß die Dicke der Filme als eine Funktion der Krümmung der adsorbierenden Oberflächen betrachtet werden.

Die Theorie dieses Effekts (J. physic. Chem. **42**, 475, 1938) führt zu der Schlußfolgerung, daß für eine gegebene Konzentration des Adsorbats c, dessen Oberflächendichte Γ mit zunehmender Krümmung $C = 2/r$, entweder zu- oder abnimmt. Die Entscheidung hierüber hängt vom Vorzeichen des Ausdrucks: $\sigma/c\Gamma — c$ ab, worin σ die Grenzschichtspannung bedeutet. Demzufolge nimmt die Adsorption mit wachsender Krümmung ab, wenn $C\Gamma$ größer ist als c, während der umgekehrte Fall eintritt, wenn $C\Gamma$ kleiner wird als c.

Im ersten Falle wird der Nichtelektrolyt vorzugsweise in den kapillaren Zwischenräumen adsorbiert, den die Goldteilchen nach ihrem Zusammentreffen bilden. Die Agglutination erscheint so als Beispiel einer kapillaren Kondensation.

Im zweiten Falle, der nur bei höheren Konzentrationen realisierbar ist, muß die Adsorption an stärker gekrümmten Oberflächen stärker sein, um die kleineren Teilchen mit einem hydrophilen Schutzmantel zu bedecken.

Wird dann durch Elektrolytzusatz die Aktivität des Nichtelektrolyten erhöht (Debye und Mc Aulay), muß die Oberflächenaktivität ebenfalls anwachsen. Entsprechend kann $C\Gamma$ den Wert von c überschreiten, so daß die Teilchen mit dem Radius r instabil werden. Infolgedessen können die vorher geschützten Teilchen größere Aggregate bilden, bis die Krümmung klein genug geworden ist, um die Stabilitätsbedingung wieder zu erfüllen.

Schlußfolgerungen: Diese Anschauung scheint sich im großen und ganzen bei den Reaktionen der hydrophoben Salze zu bewähren, muß aber noch durch vergleichende quantitative Versuche bestätigt werden.

3. Die Auflösung unlöslicher Farbstoffe in wässerigen Netzmitteln. Von James McBain und Ts-Ming Woo, Stanford-University.

Einige Kolloide sind nicht nur thermodynamisch stabil, sondern sie sind auch imstande, unlöslich Farbstoffe stabil aufzulösen, indem sie in ein echtes stabiles Gleichgewicht eintreten. Diese spontane Bildung stabilisierter Kolloide wurde an „Yellow AB" mit allen Typen von Netzmitteln untersucht. Am feinsten und konzentriertesten liegt das stabilisierte Kolloid vor in den konzentriertesten Netzmittellösungen, aber für die meisten Netzmittel ist das Verhältnis: Farbstoff zu Netzmittel selbst in verdünnter Lösung am größten. Das wurde vor allem an Laurylsulfonsäure oder Türkischrotöl in extremer Verdünnung festgestellt. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit deutet ebenfalls auf stärkste Bildung von stabilisiertem Kolloid in Lösungen, in denen das Netzmittel allein ohne Farbstoff den kleinsten Anteil an Kolloid stellt. Die Erscheinung scheint somit mehr mit der Oberflächenaktivität als mit der kolloiden Natur des Netzmittels verknüpft zu sein. Die niederen Salze der Fettsäuren bis zu sieben Kohlenstoffatomen zeigen keinen Effekt, aber bei den höheren Seifen, vor allem den Oleaten, ist er sehr stark ausgeprägt. Handelsübliche Seifen zeigten dies in einigen Fällen stärker als einige reine Seifen. Eine Reihe von zehn Türkischrotölen über den ganzen Sulfonierungsbereich wurde untersucht.

Die Farbzahlen sind Gleichgewichtskonstanten, die der reversiblen Verteilung des Farbstoffs zwischen wässerigem Netzmittel und nichtmischbarer, nicht wässeriger Farbstofflösung in Toluol entsprechen. Die Farbzahlen von nahezu allen Typen moderner synthetischer Lösungsmittel sind gemessen worden, einschließlich anionenaktiver, kationenaktiver und nicht elektrolytischer Netzmittel. Organische Lösungsmittel besitzen in wässeriger Lösung die Farbzahl Null, wie z. B. auch Gummiarten, Silikate und Phosphate. Trotzdem können diese in entsprechend geringen Konzentrationen die Farbzahlen der Netzmittel merklich erhöhen.

4. Untersuchungen an kolloiden Tonen. Von D. S. le Beau, Dewey & Almy Chemical Company und E. A. Hauser, Massachusetts Institute of Technology.

Erst in den allerletzten Jahren ist die Bedeutung der Teilchengröße als maßgebender Faktor für die charakteristischen Eigenschaften von Bentonit-Tonen voll erkannt worden. Die rationelle Fraktionierung von Bentonit-Suspensionen geringer Konzentration sowie die Herstellung monodisperser Systeme von Hauser und Redd bei ihren Untersuchungen über die Thixotropie haben gezeigt, daß eine genauere Kenntnis der wichtigsten physikalischen Eigenschaften und die Struktur in solchen verdünnten Systemen höchst wünschenswert ist.

Verff. diskutieren zunächst ihre Methode zur Herstellung der monodispersen Fraktionen, die in ihrer Arbeit Verwendung finden.

Auf Grund einer größeren Anzahl von Bestimmungen des scheinbaren spezifischen Gewichtes bei variierender Teilchengröße, bei verschiedenen Konzentrationen und andersartiger Vorbehandlung des Soles wird es möglich, auf die Existenz und die Wich-

tigkeit von Lyossphären in diesen Systemen zu schließen.

Bestimmungen der absoluten Viskosität bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung eines Hoeppler-Viskosimeters und das Auftreten von Anlaßpunkten (yield values) bei dem Stormer'schen Viskosimeter erlauben weitgehende Schlußfolgerungen in Hinblick auf das erstmalige Auftreten von Strukturbildung in den Dispersionen.

Änderungen der Teilchenstrukturen, verursacht durch Elektrodialyse und Konzentrationsänderungen, werden durch Untersuchung der Trübung und Strömungsdoppelbrechung der Sole verfolgt.

Als Ergebnis der obengenannten Untersuchungen werden die Anschauungen der Verff. in Hinblick auf Form und Größe der suspendierten Teilchen bei verschiedenen Konzentrationen sowie auf die zwischen ihnen auftretenden Kräfte weitgehend bestätigt.

5. Charakteristische Viskositätskurven von Tonen. Von G. S. Broughton und R. S. Hand, Massachusetts Institute of Technology.

Verff. geben eine Reihe von Werten an, die sie mit Hilfe eines MacMichael-Viskosimeters an Tonsuspenionen in Wasser und Alkohol erhalten haben. Die Drehmoment-Zeit-Kurven bei konstanter Umdrehungszahl sind komplex und zeigen, daß die Ergebnisse gewöhnlicher Viskositätsbestimmungen nur unter äußerster Vorsicht verwertet werden dürfen. Durch Erwärmen können die Viskositätseigenschaften der Tone ebenfalls beeinflußt werden.

Unter Verwendung eines Kapillarviskosimeters werden Kurven der Konsistenz in Fraktionen mit verschiedener Teilchengröße von Töpferton (ball clay) und Kaolin aufgenommen. Das Auftreten von Anlaßpunkten, das Verhalten gegenüber Alkoholen u. a. werden weitgehend von der Teilchengröße bestimmt. Bei einigen Tonen beeinflußt die Temperatur sowohl Auftreten von Thixotropie als auch die Beweglichkeit. Eine Reihe auftretender Erscheinungen werden diskutiert.

6. Untersuchung der Gelierung und die Herstellung von formbeständigen Filmen aus kolloiden Tonen. Von E. A. Hauser, Massachusetts Institute of Technology und D. S. le Beau, Dewey & Almy Chemical Company.

Sorgfältig ausgeführte ultramikroskopische Beobachtungen an absolut frischen, monodispersen Fraktionen von extrem feinkörnigen Bentonitsuspensionen in sehr geringer Konzentration geben vor und nach dem Gelieren keinerlei Andeutung für das Auftreten von Netz- oder ähnlichen Strukturen oder bestimmten Anordnungen der Primärteilchen. Die Orientierung ist vollkommen unregelmäßig, und der einzige erkennbare Unterschied zwischen dem Sol- und dem Gelzustand besteht in dem Fehlen der Brown'schen Bewegung im Gel. Es konnte gezeigt werden, daß das Auftreten von Sekundärstrukturen (Klumpen, Tactoiden u. a.), worüber in der Literatur berichtet wurde, auf Alterungserscheinungen oder übermäßigen Elektrolytzusatz zurückzuführen ist.

Auf Grund der verfügbaren experimentellen Ergebnisse wird eine Theorie der Gelierung von kolloiden Tondispergierungen und ähnlichem vorgeschlagen, die die gesamte effektive Energie der Teilchen in den Vordergrund stellt.

Es ließ sich feststellen, daß reine Tondispersionen, welche ganz aus kolloiden Teilchen bestehen, beim Eindampfen durchaus zusammenhängende, formbeständige Filme bilden. Verschiedene Herstellungsmethoden solcher Filme werden besprochen.

Gestützt auf Ultramikroskop-, Röntgen- und Infrarotabsorptionsuntersuchungen, wie auch auf chemische Überlegungen wird eine Erklärung für die Bildung dieses anorganischen absolut ohne Bindemittel zustandekommenden, durchscheinenden, biegsamen, gegen hohe Temperaturen widerstandsfähigen neuen Filmmaterials gegeben.

Der Einfluß verschiedener Teilchengrößen, von Zentrifugieren, Druck usw. auf die physikalischen Charakteristika der dargestellten Filme wird diskutiert.

Weiterhin wird kurz auf eine Beobachtung mit dem Ultramikroskop eingegangen, die an den Bentonit-Fraktionen mit den feinsten jemals erhaltenen Teilchengrößen gemacht wurde. Es ist das Auftreten einer kleinen Anzahl von Teilchen beobachtet worden, die nicht der normalen Brown'schen Bewegung folgen, sondern wie Raketen durch das Gesichtsfeld schießen. Ein Erklärungsversuch wird zur Diskussion gestellt.

7. Boden-Strukturen, Versuche zu ihrer quantitativen Charakterisierung. Von Richard Bradfield, Cornell Universität.

Böden werden im allgemeinen als kolloide Systeme angesehen, und es sind eine große Anzahl von Untersuchungen an den kolloiden — organischen sowie anorganischen — Bestandteilen, die durch Extraktion aus dem Boden erhalten werden, angestellt worden. Aber nur sehr wenige Untersuchungen hatten den Boden, wie er auf dem freien Felde vorkommt, zum Gegenstand. Normale Erdboden sind als Aerogele aufzufassen, bei denen 40—60 Proz. ihres Gesamtvolumens aus fester Materie besteht, und der Rest — das freie Porenvolumen — durch Luft und Wasser im wechselnden Verhältnis erfüllt ist. Bestimmungen der Teilchengrößenverteilung waren zwar von Nutzen, genügten jedoch nicht vollkommen, um den physikalischen Zustand eines Bodens eindeutig zu charakterisieren. Sehr viele Sekundärteilchen oder Aggregate sind ausreichend beständig, so daß ihre Größenverteilung bestimmt werden konnte. Auch diese Sekundärteilchen zeigen weitgehende Unterschiede in ihrer Packungsdichte.

In letzter Zeit wird dem Porenvolumen immer größere Aufmerksamkeit geschenkt. Die Bestimmung des Gesamtporenvolumens kann einfach und mit ausreichender Genauigkeit erfolgen, doch geben solche Bestimmungen keinen ausreichenden Einblick in die Natur der Poren. Da besonders die Geschwindigkeiten interessieren, mit denen Luft oder Wasser durch den Boden hindurchwandern kann, sind bei gegebenen Porenvolumen große Poren oder Kanäle günstiger als kleinere. Dies führte zu Versuchen, die relativen Volumina von Mikro- und Makroporen zu bestimmen, wobei allerdings diese Porenarten nur ungenau definiert werden können. Es erscheint anderseits wahrscheinlich, daß die Verteilung der Porengröße im Boden sich über einen sehr großen Bereich erstreckt, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Partikelgröße der Fall ist. Eine Bestimmung der Porengrößenverteilung würde nun offenbar eine eindeutigere Charakterisierung des Bodens erlauben.

In Verfolg eines Vorschlages von Koen wurde versucht, die Porenverteilung aus der Änderung des hydrostatischen Druckes eines gesättigten Bodens in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck der umgebenden Luft zu bestimmen. Die Methode ist anwendbar bei Dampfdrucken zwischen 10^{-3}—1 Atm. Verschiedene Böden ergeben Kurvenscharen, die sich in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden. Aus den erhaltenen Werten können angenäherte Daten für die kapillare Durchlässigkeit der Böden berechnet werden.

8. Katalyse der Auflösung von Aluminium- und Eisenoxydhydratsolen in verdünnten Säuren. Von J. P. Clay, J. W. Jordan und A. W. Thomas, Columbia University.

Es wurde experimentell gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Auflösung von gealterten Aluminium- und Eisenoxydhydratsolen in Säuren weder von der Stärke der in Wasser gelösten Säuren abhängt, noch von deren Diffusionskoeffizienten oder der Wertigkeit ihres Anions, sondern von der Tendenz der Komplexbildung aus dem Anion der Säure und jeweils dem Aluminium oder Eisenion.

Es wird eine Erklärung gegeben werden, welche sich auf die neueren Fortschritte in der Kenntnis der Struktur dieser sog. Oxydhydrate und auf den Reaktionsmechanismus von organischen Substitutionen, die man als ziemlich analog bezeichnen kann.

9. Die Einführung von biologisch aktiven Substanzen in die lebende Haut mittels galvanischem Strom. Von Harald A. Abramson und Manuel H. Gorin, Columbia University, College of Physicians und Surgeons.

Die lebende menschliche Haut kann als eine Membran mit feinen Poren betrachtet werden. Wenn eine Potentialdifferenz quer zu dieser Haut angelegt wird und sich über der Haut ein mit einer Lösung getränkter Stoff befindet, so wandern unter dem Einfluß des Stromes nicht nur die gelösten Ionen durch die Poren (Iontophorese), sondern unter Umständen auch die Lösung als ganzes (Elektroosmose). Für die Iontophorese ist es besonders vorteilhaft, wenn die Gesamtkonzentration aller geladenen Teilchen in der Lösung gering ist. Die Elektroosmose nimmt mit dem ζ-Potential der Porenwandung zu und kann die Menge der durch Iontophorese transportierten Bestandteile vermehren oder vermindern. Ob nun ein erhöhter oder erniedrigter Ionentransport eintritt, hängt von dem Ladungssinn der Porenwandung und der Stromrichtung ab. Werden die in die Haut hereinwandernden Bestandteile von der Porenwandung nicht adsorbiert, so kann man für gewöhnlich deren isoelektrischen Punkt gleich dem von Keratin zwischen einem p_H von 3—4 ansetzen. Dieser Wert des regulären isoelektrischen Punktes erleidet unter dem Einfluß des aufgelegten Stoffs, der die einwandernden Bestandteile enthält, weitere Abänderungen. Für gewöhnlich kann die elektroosmotische Strömung bei hoch geladenen Ionen vernachlässigt werden, es sei denn, daß diese in den Poren nichtdissoziierende Verbindungen bilden. Ein bislang vernachlässigter Faktor bei der theoretischen Behandlung der galvanischen Einführung von Substanzen durch die Haut ist der Einfluß der Diffusion. Diese kann sehr wesentlich werden, wenn sich die elektrophoretischen und elektroosmotischen Wirkungen gerade aufheben. Im Falle von offenen Poren und Eiweißlösungen kann die Adsorption des Eiweiß an den Porenwandungen zu gleichgerichteter bzw. entgegengesetzter Wanderung auf Grund der Elektrophorese und Elektroosmose führen. An den Enden der bei Elektroosmose gebildeten Flüssigkeitssäulen muß dann eine ausgeprägte Diffusion der Eiweiß- bzw. anderer Moleküle in die Haut stattfinden. Bei kleinen Abständen und großen Konzentrationsgefällen sind die Diffusionsgeschwindigkeiten mit den Ionenbeweglichkeiten — zumindest bei kleinen Feldstärken — vergleichbar. Ein Fall, bei dem der Diffusionseffekt eine Rolle spielt, tritt bei der galvanischen Einführung von dialysierten Extrakten von Blütenstaub durch die Haut bei „Ragweed-Heufieber" auf. Die aktiven Bestandteile dieser Extrakte sind bei dem p_H der Lösung sicher negativ geladen. Trotzdem werden stärkere Reaktionen erhalten, wenn der positive und nicht der negative Pol an dem mit der Lösung getränkten Stoff anliegt. Durch eine Kombination der elektrokinetischen und der Diffusionstheorie läßt sich diese Wanderung ebensogut analysieren wie die von Histamin oder von örtlichen Betäubungsmitteln unter verschiedenen Bedingungen.

10. Optische Eigenschaften von Tabakmosaikviruslösungen. Von Max A. Lauffer, Rockefeller Institute of Medical Research.

Das Tabakmosaikvirus zeigt verschiedene kolloidoptische Eigenschaften, die es wesentlich von anderen Eiweißarten unterscheiden. Verdünnte wässerige Lösungen zeigen Strömungsdoppelbrechung. Wenn sie dagegen in Lösungsmitteln aufgelöst werden, deren Brechungsindex in der Nähe von dem von Eiweiß liegt, wird keine oder nur eine geringe Strömungsdoppelbrechung gefunden. Die gelartigen Kügelchen des Virus, die bei Ultrazentrifugieren der Ausgangslösungen erhalten werden, haben die typischen Eigenschaften des flüssig-kristallinen oder parakristallinen Zustandes. Läßt man relativ konzentrierte Lösungen in einem kalten Raum stehen, so trennen sie sich in zwei Schichten, wobei die untere die Eigenschaften flüssiger Kristalle aufweist. Der Tyndalleffekt der oberen ist merkbar von der der unteren unterschieden. Das Streulicht der oberen Schicht ist nur zu einem geringen Prozentsatz depolarisiert, während es bei der unteren sehr weitgehend depolarisiert ist. Diese Beobachtungen zeigen, daß das Tabakmosaikvirus stäbchenartige Teilchen mit sehr wenig oder gar keiner Eigendoppelbrechung darstellt. In dieser letzteren Eigenschaft unterscheidet sich das Virusprotein bemerkenswert von den Spermzellen vom Tintenfisch und den Zellen anderer lebenden Organismen, die doppelbrechend und parakristallin sind.

11. Die Dispersion von Proteinen in wässerigen Formaldehydlösungen. Von Allan K. Smith, Herbert J. Max und Philip Handler, U. S. Regional Soybean Industrial Products Laboratory, U. S. Department of Agriculture.

Das in dieser Untersuchung verwandte Proteinmaterial umfaßt ölfreies Sojabohnenmehl, gereinigtes Sojabohnenprotein, handelsübliches Alpha-Sojabohnen-Protein, selbstgesäuertes Kasein, Labkasein und Zein.

Der Prozentsatz Gesamtstickstoff, der von jeder der erwähnten Substanzen untersucht worden ist,

wurde gegen das p_H des Extrakts für die folgenden drei Versuche aufgetragen: Einmal wurde eine verdünnte Säure oder Base zu der Proteinsubstanz gegeben, dazu kam bei der zweiten Reihe nach der Dispersion mittels Säure oder Base ein Zusatz von Formaldehyd und bei der dritten Reihe wurde das Formaldehyd vor der Säure- oder Basenbehandlung zugegeben. Der Zusatz von Formaldehyd nach dem Dispersionsmittel hat eine hohe Dispersion der Stickstoffkomponenten zur Folge. In einigen Fällen scheint er direkt die Dispersion des Proteins zu begünstigen. Ein Formaldehydzusatz vor der Zugabe des Dispersionsmittels macht eine Dispersion des Eiweißes praktisch unmöglich.

Die Geschwindigkeit der Reaktion des Formaldehyds mit Sojabohnen-Kasein, Hammerstein-Kasein und Zein ist während einer Zeitdauer von achtundvierzig Stunden bestimmt und die Resultate mit der Zahl der in diesen Proteinen enthaltenen Aminogruppen verglichen worden. Die Ergebnisse zeigen, daß Formaldehyd mit dem Protein eine andere Umsetzung als mit den Aminogruppen eingeht.

12. Die Leitfähigkeit von Gelatine in saurer Lösung. Von W. K. Lewis und K. G. Broughton, Massachusetts Institute of Technology.

Aus Daten der Leitfähigkeit und Wasserstoffionenaktivität von salzsauren Gelatine-Lösungen wurde die Ionenleitfähigkeit der Gelatine pro Äquivalent gebundenen Wasserstoff berechnet. Im Gegensatz zu den durch Kataphorese ermittelten Daten zeigten die Messungen ein wohldefiniertes Maximum.

13. Weitere Untersuchungen über die Kettenstruktur hochmolekularer Ester. Von C. S. Fuller und C. J. Frosch, Bell Telephone Laboratories.

Die hochmolekularen Ester, die sich bei der Reaktion von Glykolen mit zweibasischen Säuren bilden, sind bekanntlich einer weitgehenden Orientierung der langen kettenförmigen Moleküle fähig. Die Röntgendiagramme, welche mit orientierten Fäden der Äthylenglykolester von Succin-, Adipin-, Suberin-, Azelain- und Sebazinsäure erhalten wurden, sind analysiert worden und sollen nun in der vorliegenden Arbeit behandelt werden. Die Ergebnisse zeigen, daß der Kristallbau des Succinesters von dem der folgenden Ester der Reihe abweicht. Am wahrscheinlichsten ist für die Kettenmoleküle dieses Esters die Annahme eines spiral- oder schraubenförmigen Baus. Der Adipinsäureester wie auch die folgenden zeigen sehr ähnliche Faserdiagramme. Die Abstände der Zwischenebenen dieser Diagramme erweisen sich alle als — innerhalb der Versuchsfehlergrenzen — identisch. Weiterhin stimmen die von den erwähnten Zwischenebenenabständen abgeleiteten Reflektionen fast genau mit den Abständen überein, die von Müller für die Paraffine und von Shearer für die einfachen Ester abgeleitet wurden. Dieser Umstand und die Tatsache, daß die unter Zugrundelegung einer ebenen Zickzack-Kette berechneten Identitätsperioden mit den beobachteten übereinstimmen, bestätigt die Schlußfolgerung, daß die Moleküle in diesen Estern praktisch in der Ebene im Zickzack verlaufen. Die beim Azelainsäureester beobachtete zweifache Schraubenachse — dieser enthält eine ungerade Zahl von kettenbildenden Atomen in seiner immer wiederholten chemischen Grundformel — steht ebenfalls in Einklang mit dieser Zickzack-Anordnung der Ketten.

Die Untersuchung des Diagramms, welches orientierte Fäden des polymerisierten inneren Esters von ω-hydroxy-dekansäure darstellt, ergibt eine ähnliche Zickzack-Kettenstruktur. Da auch bei diesem Ester die chemische Grundformel des Polymerisats eine ungerade Zahl von Atomen aufweist, verlangt die Anwesenheit einer zweifachen (schraubenförmigen) Symmetrieachse in der Kette eine Identitätsperiode von der doppelten Länge des chemischen Grundbausteins, was auch beobachtet werden konnte. Die Äquatorial-Reflexe dieses Esters stimmen ebenfalls mit denen der höheren Glieder der Äthylenreihen überein und legen die Annahme eines Kettenbaus ähnlich dem der normalen Paraffine nahe.

Die graphische Untersuchung der verschiedenen Diagramme, welche die ungeradzahligen Ester liefern, ergibt, daß sämtliche beobachteten Faserdiagramme sich befriedigend unter Zugrundelegung der von Müller vorgeschlagenen Elementarzelle deuten lassen ($a = 7{,}45$ Å; $b = 4{,}97$ Å, $\beta = 90^0$), worin für c (Faserachse) die beobachteten Identitätsperioden eingesetzt werden. Im Falle der geradzahligen Ester muß allerdings ein Zellenquerschnitt angenommen werden, welcher ein Vielfaches der oben erwähnten Zelle darstellt, um alle beobachteten Diagrammpunkte einordnen zu können. Das deutet darauf, daß in diesen Estern die Molekülketten derart zusammenhängen, daß die C = O-Gruppen, senkrecht zur Faserachse gesehen, eine geknickte (staggered) Anordnung zeigen, während in den ungeradzahligen Estern kein derartiger Bau vorliegt.

14. Ausbreitungsmuster in monomolekularen Proteinschichten auf Wasser. Von Vincent J. Schäfer, General Electric Company Research Laboratory.

Eine auf einer Wasseroberfläche gebildete monomolekulare Schicht von Protein hat eine homogene, zweidimensionale, unlösliche, reversibel kompressible Struktur mit einigen für das betreffende Protein charakteristischen Eigenschaften.

Es wird nun eine sehr einfache Technik und das dazu nötige Zubehör angegeben, mittels dessen ein Indikatoröl zu einem sichtbaren Film ausgebreitet wird. Wenn ein kleiner Tropfen dieses Öls auf die Mitte einer monomolekularen Proteinschicht gegeben wird, breitet es sich aus und bildet dabei eine geometrische Form oder ein Muster, wie einen Kreis, Stern oder eine andere Figur, die häufig für ein bestimmtes Protein höchst charakteristisch ist. Diese Versuchsanordnung ermöglicht es, einige Eigenschaften von solchen Proteinschichten zu untersuchen, diese zu klassifizieren und in einigen Fällen die Denaturierung der gesamten Lösung zu verfolgen. Der Grad der Denaturation durch Hitze, Ultraviolettbestrahlung, Schütteln und die Peptisation der Proteine wird durch deutliche Veränderungen in den Oberflächen-Charakteristika der monomolekularen Schicht sichtbar gemacht.

Die Änderung einer normalen Insulinschicht durch zweiwertige Salze und die Veränderungen von Weizengliadin durch Stoffe, die sich in der Substratlösung befinden, auf der die Schicht sich ausgebreitet hat, wird ebenfalls durch eine Änderung im Muster angezeigt. Die Ausbildung einer Faserstruktur durch Zusammendrücken bestimmter monomolekularer Proteinschichten wird sichtbar.

Eine Anzahl Proteine wurden in Gruppen angeordnet, wie es die Klassifikation durch ihre Ausbreitungsmuster nahelegte.

15. Der mikroskopische Bau der Pflanzenzellmembranen in Beziehung zur Mizellarhypothese. Von Wanda K. Farr, Boyce Thompson Institut for Plant Research.

Mikroskopische Untersuchungen führten 1837 zu der Feststellung: „Alle organischen Lebewesen, Pflanzen und Tiere, sind aus im wesentlichen gleichen Einheiten, den Zellen, aufgebaut." Bis 1850 waren viele mikroskopische Eigenschaften der Zellmembran der Pflanzen beschrieben worden. Ihre Doppelbrechung im polarisierten Licht deutete auf die Anwesenheit einer kristallisierten Komponente. Ihr Verhalten bei der Quellung zeigte, daß die Kristallite selbst nicht mit dem Quellungsmittel reagierten. Unter der Annahme, daß die Zellulosekristallite unsichtbar klein seien — da man sie ja nicht sehen konnte —, und daß im gequollenen Zustande das Reagens nichts weiter verursacht hatte, als eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den voneinander getrennten Individuen, entwickelte Nägeli im Jahre 1858 die Hypothese, daß die Zellhaut sich aus submikroskopischen Einheiten zusammensetzt, denen er den Namen „Mizellen" gab.

Mikroskopische Untersuchungen einzelner, in Größe und Doppelbrechung einheitlicher Zellulosekristallite haben alle Eigenschaften bestätigt, die ihnen ursprünglich in der Mizellarhypothese und später durch orientierende Unterrsuchungen zugeschrieben wurden, mit Ausnahme der Größe. Sie sind etwa ein Mikron groß und somit mikroskopisch sichtbar, während die Mizellen nicht sichtbar sein sollten. Vor allem ist die neue Beobachtung, daß der Raum zwischen den Mizellen nicht leer ist, wie Nägeli geglaubt hatte, sondern daß er mit einem kolloiden Material ausgefüllt ist, welches in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften durchaus von den kristallinen Zelluloseteilchen abweicht. Die Anwesenheit dieser kolloiden Materie erklärt auch das Auftreten einer Kraft, die in der Mizellartheorie nicht berücksichtigt ist und das abweichende Verhalten der pflanzlichen Zellmembran beim Quellen erklärt.

16. Die Viskosität der Zellulose in phosphorsaurer Lösung. Von Alfred J. Stamm und Wilby E. Cohen, Forest Products Laboratory, U. S. Departement of Agriculture.

Es wird eine Methode beschrieben, verdünnte Lösungen von Zellulose in Phosphorsäure herzustellen, die frei von optisch wahrnehmbaren Teilchen sind. Viskositätsmessungen an diesen Lösungen nach verschiedenen Lösungszeiten und eine abschließende Messung an der vollständig hydrolysierten Lösung ermöglichen die Berechnung des Molekulargewichts und von Hydrolysenkonstanten. Messungen, die unter verschiedenem Schergefälle ausgeführt wurden, zeigen, daß die begrenzende Konzentration, unterhalb welcher die Bestimmung von Molekulargewichten möglich ist, eine Funktion sowohl des Schergefälles als auch des Molekulargewichts darstellt. Je höher das Schergefälle, um so höher ist die begrenzende Konzentration. Die so errechneten Molekulargewichte von Alphazellulose aus Baumwollinters und Sulfitzellulosebrei liegen bei Verwendung von Ekenstams Viskositätskonstante in der Größenordnung von 100 000. Die Hydrolysenkonstanten sind vollkommen konstant mit der Zeit und betragen $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ für die Alpha-Zellulose und $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ für den Brei. Schlagen der Masse in einer Schlagmühle hat innerhalb der Fehlergrenzen keinen Einfluß auf das Molekulargewicht oder die Hydrolysenkonstante.

Erhitzen von Glukoselösungen in Phosphorsäure während einer halben Stunde oder mehr verursacht eine langsame Polymerisation der Glukose, die sich durch eine während mehrerer Tage sich steigernde Viskositätszunahme bemerkbar macht. Diese Erscheinung bleibt aus bei Temperaturen bis zu 60°, so daß die Hydrolyse der Zelluloselösungen unterhalb dieser Temperaturen bis zu Ende durchgeführt wurde.

17. Über die Viskosität monomolekularer Filme aus langkettigen Alkoholen. Von Lyman Fourt und W. D. Harkins, University of Chicago.

Die verschiedenen Methoden zur Messung der Oberflächenviskosität, welche auf dem Widerstand basieren, die ein Film der Drehung oder der Oszillation verschiedener geometrischer Formen entgegensetzt, ergeben nahezu, aber nicht vollkommen gleiche Resultate. Dieselbe auf eine Reihe von langkettigen Alkoholen angewandte Methode zeigt deutliche Regelmäßigkeiten, die mit der Änderung in der Orientierung der Moleküle verknüpft sind und mit der Kettenlänge anwachsen. Die Kraft-Raum-Kurven kondensierter Filme von Tetradecyl-, Hexadecyl- und Oktadecyl-Alkoholen zeigen alle den Übergang „dicht gepackte Köpfe" (close packed heads) zu „dicht gepackten Ketten" (close packed chains). Entsprechend dazu tritt eine plötzliche starke Viskositätszunahme auf. Unterhalb des Übergangsdruckes erscheinen Tetradecyl- und Hexadecylalkohol als Newton'sche Flüssigkeiten — bei höheren Drucken zeigen alle drei anomale Viskosität (Abhängigkeit vom Schergefälle), wie es Oktadecyl-Alkohol schon zu einem geringen Grade unterhalb des Überganges aufweist. Sprödigkeit war nicht festzustellen. Unterhalb des Überganges steigt die Oberflächenviskosität mit dem Druck und der Kettenlänge: Tetradecylalkohol, von der Meßgrenze bis zu 0,004 Oberflächenpoise; Hexadecylalkohol 0,004 bis 0,030; Oktadecylalkohol 0,015 bis 0,060. Oberhalb des Überganges liegen die Oberflächenviskositäten in dem Gebiet von 0,1 bis 2,0 Oberflächenpoise, wobei sie augenscheinlich zu einem Maximum ansteigen und bei noch höheren Drucken wieder abfallen.

Dodecylalkohol bildet ausgebreitete Filme, deren Viskosität für die Messung nach dieser Methode zu klein ist. Versuche, den Einfluß von Kettenlänge auf Viskosität an Molekülen zu untersuchen, welche flach in der Oberfläche liegen, ergaben keine meßbare Viskosität bei Filmen von ω-Hydroxy-Dekansäure-Polymeren, die ein Molekulargewicht etwa von 780 bis 16 900 hatten.

18. Die Viskosität verdünnter Lösungen von langkettigen Molekülen. Von Maurice L. Higgins, Eastman Kodak Company.

Dieses Referat ist der Bericht über einen Versuch, eine befriedigende — bis jetzt fehlende — quantitative Theorie über die Viskosität verdünnter Lösungen von langkettigen Verbindungen zu entwickeln. Die Behandlung des Problems auf hydrodynamischer Grundlage, wie sie Werner Kuhn (Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 1, 427, 1932; Kolloid-Z. **62**, 269, 1933) anwandte, wurde verallgemeinert und erweitert und die folgende allgemeine Gleichung für Kettenmoleküle abgeleitet:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{6\pi N a \overline{F}_{xz}}{1000\, n \left(1 - \frac{6\pi N a \overline{F}_{xz} c}{1000\, n}\right)}$$

$$\overline{F}_{xz} = \frac{\sum_1^n r_i^2 \cos^2\Theta_i \sum_1^n r_i^2 \sin^2\Theta_i}{\sum_1^n r_i^2}$$

Darin ist $\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$ = spezifische Viskosität, c = Konzentration in Mol Grundmol pro Liter, N = Avogadro'sche Zahl, a = effektiver Radius der Grundbausteine, M_0 = Molekulargewicht der Grundbausteine, e = Dichte des reinen Lösungsmittels und n = Zahl der Grundbausteine in der Kette.

r_1 und Θ sind Projektionen von Abstand und räumlichem Winkel des i-ten Grundbausteins auf die XZ-Ebene. Die Lösung fließt dabei mit der Geschwindigkeit $q\,x$ in der z-Richtung.

$\overline{F_{xz}}$ wird aus F_{xz} erhalten durch Bilden des Mittelwertes über alle Orientierungen des Moleküls, wobei sorgfältig bevorzugte Orientierungen zufolge von Geschwindigkeitsgradienten und auf Brown'scher Bewegung beruhender Diffusion mit dem entsprechenden Gewicht berücksichtigt wurden.

Für starre, gerade, stäbchenförmige Kettenmoleküle wurde eine Gleichung abgeleitet, die sich für große n und kleine c zu $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\pi N a l^2}{24\,000}$ vereinfacht.

Dieselbe Gleichung für starre, willkürlich angeordnete Kettenmoleküle lautet für die gleichen Grenzfälle:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}\, \pi N a l^2 \cot^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot n,$$

worin $(\pi - \alpha)$ den Winkel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kettengliedern darstellt.

Für willkürlich angeordnete Kettenmoleküle, bei denen jedes Kettenglied frei rotieren kann, lautet die Gleichung für dieselben Grenzfälle:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}\, \pi N a l^2 \cot^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) n\Phi + \text{const},$$

wo Φ ein Ausdruck ist, dessen Wert sich der Einheit nähert, je mehr der Bruch $\frac{T}{nq}$ anwächst. Diese Funktion wurde für einige Sonderfälle angenähert berechnet. Der Wert der additiven Konstanten ist gering.

Kompliziertere Ausdrücke wurden für verhältnismäßig kleinere Kettenlängen erhalten.

Ein quantitativer Vergleich zwischen den theoretischen Werten für Paraffinlösungen (n = 17 bis 35) und den experimentellen Ergebnissen von Staudinger und Steiger und von Meyer und van der Wyk ergibt unter Zugrundelegung von festen bzw. drehbaren Knäuelmolekülen eine ganz befriedigende Übereinstimmung.

19. Die Struktur der Oberflächen von Lösungen aus dem Widerstand gegen die Ausbreitung unlöslicher Filme. Von T. Foster Ford und Donald A. Wilson, Stanford University.

Es wurden direkte Messungen an den Oberflächen von Hydrozimtsäure-, Kaprylsäure- und Phenollösungen durchgeführt durch Beobachtung der Ausbreitung von Ölsäurefilmen auf begrenzten Flächen. In einer runden, bedeckten Glasschale wurden Ölsäuretröpfchen unter die Mitte der Oberfläche der Lösungen gebracht. Die sich ausbreitenden Filme wirken als Kolben(-Filme). Änderungen in der Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Kolbenfilme beim Verkleinern der zusammengedrückten Oberflächenräume werden zurückgeführt auf Änderungen des Widerstands, den bereits in der Oberfläche vorhandene Filme der Kompression entgegensetzen. Bei reinem Wasser wurde keine Änderung des Widerstandes gegen Zusammendrückung bei Verkleinerung der Fläche beobachtet. Bei den Lösungen deuten die Veränderungen auf das Vorhandensein von gasförmigen, flüssigen und festen Filmen dieser positiv adsorbierten gelösten Stoffe hin. Lösliche Filme scheinen sich von den unlöslichen nur dadurch zu unterscheiden, daß sie eine endliche Lösungsgeschwindigkeit haben.

Beim Gleichgewicht zwischen diesen Lösungen und ihren Dämpfen berechnet sich der Überschuß an Gelöstem in dem Film selbst aus dessen minimaler (compacted) Fläche, und es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der positiven Adsorption, die in der Gibbs'schen Gleichung aus der Erniedrigung der Oberflächenspannung vorausgesagt wird. An anderer Stelle ist gezeigt worden, daß zumindest bei Hydrozimtsäure und Phenol der Gesamtüberschuß an Gelöstem in der Grenzfläche die Voraussage von Gibbs nicht überschreitet. Daraus folgt, daß hier kein Beweis für eine Konzentrationsabnahme unter dem Oberflächenfilm auftritt.

Der Kompressionswiderstand frisch gefegter Oberflächen von diesen Lösungen ist kaum größer als bei reinem Wasser. Das kann seinen Grund darin haben, daß die Filme sehr geschwächt werden oder darin, daß sie sofort in eine verarmte Lösungsschicht unmittelbar unter der Oberfläche geraten. Als Schlußfolgerung aus dem Verhalten frisch gefegter Oberflächen kann festgehalten werden, daß zur Erreichung des Gleichgewichts eine lange Zeit nötig ist, und zwar vielleicht deshalb, weil die Geschwindigkeit, mit der die verarmten Schichten der Lösung unter dem frischen löslichen Film wieder — durch Diffusion des Gelösten aus der Masse der Lösung — angereichert werden können, sehr gering ist.

20. Bestimmung der Grenzflächenspannung mittels hängender Tropfen. Von J. M. Andreas, E. A. Hauser und W. B. Tucker, Massachusetts Institute of Technology.

Neuerliche Arbeiten haben gezeigt, daß die Methode der hängenden Tropfen ein Mittel zur Messung sowohl von Oberflächen- als auch Grenzflächenspannungen darstellt, welches auch unter den schwierigsten Umständen genaue Resultate ergibt. Die mathematische Theorie der Gestalt statischer flüssiger Tropfen ist kritisch durchgesehen und neue Methoden sind entwickelt worden, mit Hilfe deren die Grenzflächenspannung sofort berechnet werden kann, wenn folgendes bekannt ist: das spezifische Gewicht der zu prüfenden Flüssigkeiten und die Ergebnisse einfacher Messungen, die an einer Photographie gemacht werden, welche die Umrisse eines hängenden Tropfens zeigt.

Die Konstruktion einfacher Apparate wird diskutiert. Mit diesem und der nun verfügbaren empirischen Funktion ergibt die Methode Resultate, welche an Geschwindigkeit und Genauigkeit den besten zu vergleichen sind, die die Standardmethoden liefern. Bei der vorliegenden Apparatur ist die mögliche

Fehlergrenze etwa ± 0,5 Proz. Die Methode ist imstande, Resultate von einer Genauigkeit von ± 0,5 Proz. zu geben. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten ergeben sich durch eine präzisere Bestimmung der mathematischen Funktion, die Tropfengestalt mit Grenzflächenspannung verknüpft und durch die Konstruktion einer speziellen Anordnung von höchster Präzision.

Die folgenden hervorstechenden Vorteile der Methode der hängenden Tropfen werden diskutiert: 1. Die Ergebnisse sind unabhängig von dem Berührungswinkel zwischen der Flüssigkeitsgrenzfläche und der festen Oberfläche, an welcher der Tropfen hängt. 2. Die Methode ist statisch und deshalb unbeeinflußt von Viskositätseffekten. 3. Grenzflächenspannungen von jeder Größe können beobachtet werden. So große Werte, wie 370 dyn/cm, wie auch solche von 0,3 dyn/cm wurden mit der vorliegenden Apparatur gemessen. 4. Sowohl Oberflächen- wie auch Grenzflächenspannung kann in jedem System bestimmt werden, wenn nur eine Flüssigkeit transparent ist, und die beiden Flüssigkeiten verschiedene Dichte haben. 5. Die Messungen sind im Augenblick ausgeführt. 6. Aufeinanderfolgende Messungen sind an einer gegebenen Oberfläche möglich, ohne daß diese gestört wird. Das erlaubt ein genaues Studium der Alterungserscheinungen der Oberflächen. 7. Es sind nur geringe Mengen nötig. Ein ccm der inneren Phase ist für gewöhnlich mehr als genug für mehrere Messungen. 8. Der Apparat ist einer sehr einfachen Temperaturkontrolle zugänglich.

Typische Messungsergebnisse werden referiert, aus denen hervorgeht, daß 1. die Resultate mit den durch Standardmethoden ermittelten und in der Literatur veröffentlichten übereinstimmen; 2. daß die Methode selbstständig reproduzierbare Ergebnisse liefert, auch von Grenzflächenspannungen einer großen Zahl der verschiedensten flüssigen Systeme, über welche bisher noch nichts berichtet wurde; 3. daß die Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe einen erstaunlich großen Einfluß auf die Grenzflächenspannung haben kann und daß Grenzflächen zwischen flüssig-flüssigen Systemen durch oberflächenaktive Substanzen stärker beeinflußt werden als flüssig-gasförmige Grenzflächen; 4. daß die Grenzflächenspannung während der Alterung einer Grenzfläche sowohl zu- als auch abnehmen kann.

Vorläufige Vorschläge zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen werden gegeben.

Die bisher erhaltenen Resultate berechtigen zu der Erwartung, daß die Methode der hängenden Tropfen sich als besonders geeignet erweisen wird zur Untersuchung der Grenzflächenspannungen von 1. viskosen Flüssigkeiten, 2. oberflächenaktiven Lösungen, 3. geringen Mengen seltener Chemikalien und 4. von Systemen, bei welchen der Berührungswinkel nicht Null ist.

21. Voraussetzungen und Annahme bei der Interpretation experimenteller Ergebnisse mit Hilfe des Gibbsschen Adsorptionstheorems. Von Pierre Van Ryselberghe, Stanford University.

Es wird kurz auf Annahmen und Voraussetzungen bei der Interpretation von Oberflächenspannungswerten binärer Gemische mit Hilfe des Gibbs'schen Adsorptionstheorems hingewiesen. Die Bedeutung der mathematischen Oberfläche, wie sie von Gibbs und Defay definiert worden ist, wird gezeigt. Die Voraussetzung $\Gamma_1 = 0$ und die Annahme einer monomolekularen Schicht ($\Gamma_1 A_1 + \Gamma_2 A_2 = 1$) werden diskutiert. Es wird an Mischungsregeln aus der älteren Arbeit ohne Bezugnahme auf die Erscheinung der Adsorption erinnert und eine neue Mischungsregel $\sigma = [(\Gamma_1\sigma_1 + \Gamma_2\sigma_2)/(\Gamma_1 + \Gamma_2)]$ für die Oberflächenspannung binärer Gemische vorgeschlagen. Diese Regel und das Gibbs'sche Adsorptionstheorem bilden ein System von zwei zusammengehörigen Gleichungen, in denen die Oberflächenkonzentration Γ_1 und Γ_2 die Unbekannten sind. Es wird gezeigt, daß die Mischungsregel mit den üblichen Erscheinungen positiver und negativer Adsorption, hier meist durch $\Gamma_1 = 0$ definiert in Einklang steht. Der Fall von Oberflächenspannungskurven mit einem Extremum wird besonders diskutiert. Eine Anwendung der Methode auf Wasser—Alkoholgemische zeigt, daß der Oberflächenmolenbruch des Alkohols stetig und schnell ansteigt, wenn der Gesamtmolenbruch ansteigt, im Gegensatz zu der ganz unregelmäßigen Kurve anderer Autoren, die von der Annahme einer monomolekularen Schicht mit konstanten Molekülquerschnitten für Wasser und Alkohol ausgehen. Die Oberflächenkonzentration des Wassers nimmt mit zunehmendem Alkoholgehalt schnell ab, die Oberflächenkonzentration des Alkohols nimmt nach Durchschreiten eines Maximums bei einem Molenbruch des Alkohols von 0,2 ebenfalls ab. Wenn man annimmt, daß die inhomogene Schicht monomolekular ist und daß die Fläche des Wassermoleküls konstant bleibt mit $0{,}06 \cdot 10^{10}$ qcm/mol, finden wir, daß die Alkoholmoleküle in sehr verdünnten Lösungen senkrecht zur Oberfläche orientiert sind mit einer Fläche von $0{,}12 \cdot 10^{10}$ qcm/Mol und daß sie sich weiterhin zunehmend parallel zur Oberfläche orientieren, wobei sie eine maximale Fläche von $0{,}45 \cdot 10^{10}$ qcm/Mol erreichen.

22. Die Ultraschallwellen in der Kolloidchemie. Von Karl Söllner, Cornell University.

Von den Haupterscheinungen, die von den Ultraschallwellen bewirkt werden, sind für den Kolloidchemiker vor allem von Interesse: Ihre dispergierende (Emulsions- und nebelbildende) Wirkung, ihre koagulierende Wirkung und ihre Fähigkeit, anisometrische Teilchen zu orientieren.

Die Prinzipien der Methode werden skizziert und einige Resultate mitgeteilt, welche ihre Wirksamkeit (in bezug auf Teilchengröße und Konzentration) und ihre Begrenzung auf eine Auswahl von Substanzen dartun.

Das Hauptthema des Vortrages ist die Erklärung des Mechanismus — oder besser der Mechanismen — der Wirkungsweise der Ultraschallwellen.

Der Mechanismus der Dispersion ist im System Wasser/Öl ein anderer als im System Wasser/Quecksilber (flüssiges Metall). Im letzteren Falle bringen die heftigen Schwingungen des Behälters während der Beschallung Wasser in das Metall. Das Wasser steigt zu der Grenzfläche Wasser/Metall auf und bildet hier Blasen, die mit einer dünnen Metallschicht überzogen sind. Wenn diese Filme zerreißen, tritt Emulgierung ein.

Im System Öl/Wasser verursacht ein komplizierter, hydrodynamischer Vorgang, die sog. Kavitation, die Dispersion. Die Schallwellen dehnen und pressen abwechselnd die Flüssigkeit. Wird nun bei intensiver Beschallung die Dehnung zu stark, zerreißt die Flüssigkeit und bildet dabei Hohlräume. Diese Hohlräume fallen während der Kompressionsperiode zusammen und verursachen dabei, nach

Lord Rayleigh, gewaltige lokale Drucke und Beschleunigungen. Wenn dies an einer flüssig/flüssigen Grenzfläche geschieht, tritt Emulgierung ein.

Diese Theorie der Emulsionsbildung wird durch die Tatsache gestützt, daß das Zusammenfallen von Dampfblasen an einer flüssig-flüssigen Grenzfläche ein sehr wirksames Emulgierungsmittel darstellt, das sehr leicht durch Einleiten von Dampf in die Grenzfläche Flüssigkeit-Flüssigkeit angewandt werden kann.

Kavitation ist auch die Ursache für Nebelbildung, für die Peptisation von Sedimenten und Koagelen, die Verflüssigung von thixotropen Gelen, für die Dispersion fester Stoffe, überhaupt für alle Dispergierungserscheinungen, wie es scheint — mit Ausnahme der Systeme Flüssigkeit—flüssiges Metall.

Die Koagulation wird verursacht durch den Strahlungsdruck. Dieser häuft die Partikeln in den Knoten oder den Bäuchen, je nach deren relativer Dichte, an. Diese Anhäufung geht bei größeren Teilchen viel schneller vor sich als bei kleinen. Diese stoßen dabei auf dem Wege zu Anhäufungsgebieten zusammen und verursachen so eine Art orthokinetischer Koagulation. Dasselbe ereignet sich in den Ansammlungsgebieten, hier bedingt durch die viel höhere Konzentration.

Anisometrische, das sind stäbchen- oder plattenförmige Teilchen, stellen sich bei Beschallung senkrecht zum Energiefluß ein. Dieser Effekt kann schon durch sehr geringe Energien hervorgebracht werden und wird sowohl bei makroskopischen als auch bei mikroskopischen kolloiden Teilchen beobachtet.

Es werden einige Photographien gezeigt.

23. Durchscheinende Ultrazentrifuge für direkte Analyse. Von James W. Mc Bain, Stanford University.

Jetzt stehen eine Anzahl sehr einfacher und billiger durchscheinender Rotoren zur Verfügung, mit welchen sowohl Untersuchungen des Sedimentationsgleichgewichtes als auch der Sedimentationsgeschwindigkeit durchgeführt worden sind mit einer Genauigkeit, die mindestens ebenso groß ist wie bei den besten durchsichtigen Ultrazentrifugen. Einige, welche durch den Referenten und seine Mitarbeiter selbst entwickelt worden sind, sind auf dem Kolloidsymposium ausgestellt, über andere wird referiert werden. Die Analyse wird an dem wieder entnommenen Material auf jede geeignete chemische, physikalische oder biologische Methode durchgeführt. Alle sind direkt luftgetrieben (nicht im Vakuum), wie auch bei den originalen Kreiseln von Henriot und Huguenard.

Die Sedimentationssäule der Flüssigkeit ist stabilisiert durch Anordnung zwischen zahlreichen ring-, sektoren- oder runden scheibenförmigen Wänden, die vollkommen radiale Sedimentation gestatten. Bei einigen wurde nur die obere oder die Bodenschicht der Sedimentationssäule untersucht. Bei anderen wurde eine Reihe radialer Konzentrationen untersucht und bei anderen schließlich wurden die Proben von oben und vom Grund entnommen.

Das Sedimentationsgleichgewicht von Sucrose ergab z. B. ein Molekulargewicht von 341 in exakter Übereinstimmung mit dem theoretischen Molekulargewicht von 342. Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Eieralbumin stand mit $s_{20^\circ} = 3{,}55 \cdot 10^{-13}$ in Übereinstimmung mit den besten Werten, die mit transparenten Ultrazentrifugen ermittelt wurden.

Es wird weiterhin auf andere Anordnungen eingegangen, bei welchen die Gesamtheit oder ein Teil der Flüssigkeit durch Gelation unbeweglich gemacht worden ist, oder auch die Flüssigkeit in kapillare Gefäße eingebracht wurde. Schließlich wird noch auf die Brauchbarkeit von Rotoren hingewiesen, welche eigentlich gar keine Ultrazentrifugen sind, da in ihnen Konvektionsströmung möglich ist. In bestimmten Fällen können diese genauere Resultate liefern als jede Ultrazentrifuge.

24. Die Adsorption von Monoazofarbstoffen an Kristalle von Kaliumsulfat während des Kristallisationsvorganges. Von Merle D. Rigterink und Wesley G. France, Ohio State University.

In dieser Arbeit, die eine Fortsetzung der allgemeinen Untersuchung über Adsorption an Kristall-Lösungs-Grenzflächen darstellt, wird die Aufmerksamkeit auf einen Punkt gelenkt, der bisher nur geringe Beachtung gefunden hat, nämlich den Einfluß von Gegenwart und Verteilung polarer Gruppen in den fremden Molekeln. Eine Reihe von sechsunddreißig Säurefarbstoffen, die in den meisten Fällen Isomere voneinander darstellten, wurde zu diesem Zwecke hergestellt und ebenso eine andere Reihe von achtundvierzig basischen Farbstoffen, die den ersten ähnlich waren, bis auf die NH_2-Gruppen, die hier durch OH-Gruppen ersetzt waren. Es wurden nun gesättigte Lösungen von Kaliumsulfat, die gleiche molare Konzentrationen der verschiedenen Farbstoffe enthielten, der Verdampfung bei konstanter Temperatur und konstanter Feuchtigkeit ausgesetzt. Die erhaltenen Kristalle wurden dann auf Habitus und Modifikation untersucht und die Größe der Adsorption durch eine kolorimetrische Methode festgestellt. So wurden deutliche Beweise dafür erhalten, daß eine besondere Verteilung der polaren Gruppen in den Fremdmolekülen notwendig ist, obwohl eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zur Zeit noch nicht gegeben werden kann. Sterische Hinderung scheint auch ein anderer Faktor zu sein, der bei diesem Adsorptionsvorgang mit berücksichtigt werden muß. Die Versuchsdaten stehen im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit der Theorie, die in den früheren, diese Versuchsreihe umfassenden Untersuchungen entwickelt wurde.

25. Untersuchungen an Schwermetall-Ferrozyanidgelen nach der Methode der Röntgenstrahlenbrechung. Von Harry B. Weiser, W. O. Milligan und J. B. Bates, Rice Institute.

Es wird ein vorläufiger Bericht über die Untersuchung der Gele von Ferrozyaniden bestimmter Metalle mit Hilfe der Methode der Röntgenstrahlenbrechung gegeben, um die Existenz (oder Nichtexistenz) von Doppelsalzen der allgemeinen Formel $M_2Fe(CN)_6 \cdot xK_4Fe(CN)_6$ zu beweisen, die durch die Daten der elektrometrischen und konduktometrischen Titration von Metallsalzen mit Kaliumferrizyanid möglich erscheint. Die neueste Anwendung der präzisen konduktometrischen Technik auf dieses Problem wurde durch Britton und Dodd (J. chem. Soc. **1933**, 1543) gegeben. In der vorliegenden Untersuchung wurde M_2SO_4 und $K_4Fe(CN)_6$ in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Brechungsdiagramme der erhaltenen feuchten Gele bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die Röntgendiagramme der entsprechenden Gele von Kupfer-, Mangan-, Kobalt- und Nickel-Ferrozyanid sich nicht mit dem Verhältnis von M_2SO_4 : $K_4Fe(CN)_6$, welches bei der Herstellung vorgelegen hatte, änderten. Das deutet darauf, daß, im Gegen-

satz zu den Ergebnissen von Britton und Dodd, die durch Fällung erhaltenen Gele von Kupfer-, Mangan-, Kobalt- und Nickel-Ferrozyaniden aus den normalen Salzen bestehen und daß jede Abweichung von dieser Zusammensetzung nur auf Adsorption von überschüssigem Metall- oder Ferrozyanidion aus der Lösung an die hochgelatinösen Präzipitate zurückzuführen ist. Anderseits ergeben die Gele von Silberferrozyanid, Zinkferrozyanid und Kadmiumferrozyanid einmal ein Diagramm, welches dem normalen, bei Anwesenheit von überschüssigem Metallion gebildeten Salz entspricht; weiterhin aber tritt noch ein zweites Diagramm auf, welches einem, bei Gegenwart eines genügenden Überschusses von Ferrozyanidion gebildeten Doppelsalz entsprechen mag. Die Arbeit ist noch nicht soweit gediehen, daß die Zusammensetzung der angenommenen Doppelsalze festgestellt werden konnte, noch konnte die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß die zweiten Röntgendiagramme der Ferrozyanide von Silber, Zink und Kadmium, die durch Fällung mit überschüssigem Ferrozyanid erhalten wurden, etwa andere Kristallformen oder Hydrate der entsprechenden normalen Salze darstellen. Wenn man die erhaltenen Resultate auswerten will, kann man nur die Feststellung machen, daß die konduktometrische Methode zur Aufklärung der Zusammensetzung von Ferrozyanidgelen zu unzuverlässig ist. Bei der volumetrischen Abschätzung des Zinks nach der Ferrozyanidmethode müssen die Bedingungen der Fällung und die Menge des niedergeschlagenen Gels während der quantitativen Vorversuche und der eigentlichen Untersuchung möglichst dieselben sein, wenn brauchbare Ergebnisse erwartet werden.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Glemser, O., **Über Darstellung und katalytische Wirksamkeit von reinem γ-FeOOH und daraus gewonnenem γ-Fe_2O_3.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 158, 1938.)

Um zum reinen γ-FeOOH zu gelangen, muß man bei der Fällung in der Nähe von p_H 7 bleiben. Das gelingt mit Urotropin, das nur so viel Ammoniak (und Formaldehyd) bildet, wie die Ferrisalzlösung bei ihrer fortschreitenden Hydrolyse H-Ionen bildet.

An aktiven Stellen adsorbiertes Wasser vermindert die katalytische Wirksamkeit des γ-FeOOH gegenüber H_2O_2. R. E. Lg.

Storfer, E., **Untersuchungen über heterogene Katalyse. III.** (Trans. Faraday Soc. **43**, 639, 1938.)

Damit Adsorption von H_2 an Diamantpulver eintreten kann, muß erst die an dessen Oberfläche befindliche geschlossene Oxydhaut durch Erhitzen auf 800° entfernt werden. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Langmuir, J., und V. J. Schaefer, **Optische Dickenmessung eines an einer Lösung adsorbierten Films.** (J. Amer. chem. Soc. **59**, 1406, 1937.)

Berechnungen aus der Interferenzfarbe.

1 proz. Albuminlösung bringt bei der Adsorption auf einem Stearinsäure-Film eine Dickenzunahme von 50 Å. Das großmolekulare Protein des Tabakvirus (nach Stanley) bringt 300 Å.

Es lassen sich beliebig viele abwechselnde Lagen von Diphtherie-Toxin und Antitoxin aufeinanderlegen. Die Dicke der letzteren ist 75 Å. R. E. Lg.

Schmid, G., und H. Speidel, **Die Leidenfrostsche Dampfschutzschicht in Vakuumverdampfern.** (Z. Elektrochem. **43**, 187, 1937.)

Trotz der verhältnismäßig niedrigen Temperatur kann sie sich auch hier ausbilden. Es ist bekannt, daß durch diese dünne Dampfschicht Eisen vor Flüssigkeit geschützt werden kann, die es sonst angreifen.

Die Dicke dieser Dampfschicht wird hier durch Kapazitätsmessungen bestimmt. Ihre Beständigkeit nimmt mit der Verminderung der Dicke zu.

R. E. Lg.

Smekal, A., **Über die mechanischen Eigenschaften dünner Glasfäden.** (Nova Acta Leopoldina, N. F. **5**, 512, 1938.)

Geht man mit dem Durchmesser des Glasfadens auf 1 μ herunter, so kann die mittlere wie die maximale Zerreißfestigkeit bis zum Hundertfachen ansteigen. Es ist dieses für die Textilindustrie sehr bedeutsam. Auch der Elastizitätsmodul und der Torsionsmodul wächst unter 90 μ Durchmesser, jedoch wesentlich langsamer als die Zerreißfestigkeit. Dieses gilt auch dann, wenn man die Fäden durch Anätzen mit verdünnter Flußsäure dünner macht. R. E. Lg.

De Boer, J. H., und J. D. Fast, **Die Diffusion von Wasserstoff durch regenerierte Zellulose und einige Zellulosederivate.** (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 317, 1938.)

Die in Metalle eindiffundierenden H-Moleküle werden in H-Atome aufgespalten. Folien von Nitro- und Azetylzellulose, die praktisch undurchlässig für Luft sind, können von molekularem H_2 durchdrungen werden. Regenerierte Zellulose ist für beide Gase praktisch dicht. R. E. Lg.

Halla, F., und H. Tompa, **Über den Oxydfilm auf rostfreien Stählen und die Anomalien bei deren Verwendung als Kathodenmaterial.** (Korros. Metallschutz **14**, 109, 1938.)

Scheidet man kathodisch Eisen auf einem Stahle ab, der durch eine oberflächliche Oxydhaut rostsicher gemacht ist, so erfolgt die Fe-Abscheidung auf der ganzen polierten Oberfläche zwar gleichmäßig, jedoch haftet die Schicht nur dort, wo die Oxydhaut verletzt war. Auf diese Weise kann man auf Verletzungsstellen der Oxydhaut prüfen.

Enthält das Vereisenungsbad kolloide Stoffe, die durch Hydrolyse gebildet waren oder aus der Anode stammen [auch eine Herkunft aus dem Filtrierpapier wäre möglich, Ref.], so können diese von dem neu ent-

stehenden Fe-Film adsorbiert werden. Streichen aufsteigende H_2-Blasen hierüber, so kann dadurch eine Streifung des Fe-Niederschlags entstehen. R. E. Lg.

Tanaka, K., und H. Kano, **Oxydation von Aluminiumfolien.** (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A **21**, 1, 1938.)

Wird die Oxydation dicht unterhalb des Schmelzpunktes des Al vorgenommen, so zeigt die Elektronenbeugung an, daß ein Teil der kritischen γ-Al_2O_3-Kristallite ebenso orientiert ist wie die kritischen Al-Kristallite. Wurde bis oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt, so ist das nicht der Fall. R. E. Lg.

Staudinger, H., **Der Aufbau der makromolekularen Stoffe Kautschuk und Zellulose.** (Chemiker-Ztg. **62**, 117, 1938.)

Kurze Zusammenfassung des jetzigen Standes der Forschung. — In den Makromolekülen sind Tausende von Atomen weniger Elemente durch Hauptvalenzen gebunden. Die betr. Stoffe liegen als Molekülkolloide vor, deren Struktur entweder langgestreckt oder kugelähnlich sein kann. Die „makromolekulare Chemie" ist ein eigener Forschungszweig neben der organischen Chemie. Die Konstitutionsforschung der Makromoleküle ergibt, daß diese aus vielen kleinen Kapitalmolekülen gleicher Art bestehen; in Makromolekülen verschiedener Größe aber gleicher Art hat man Gemische von Polymerhomologen vor sich. Die Aufklärung der Konstitution im einzelnen ist nur möglich, wenn die betr. Stoffe in Lösung gebracht werden können. In der Natur vorkommende hochmolekulare Stoffe, wie Kautschuk, Stärke oder Zellulose, lassen sich chemisch abbauen oder verändern. Synthetisch kann man hochmolekulare Stoffe aus niedermolekularen herstellen. Gesättigte Verbindungen lassen sich durch Polykondensation, ungesättigte durch Polymerisation synthetisieren. Brauchbare Fasern kann man nur erhalten, wenn die Makromoleküle Fadenform besitzen. Baumwollzellulose zeigt einen Polymerisationsgrad von etwa 2000, Kunstseide oder Zellwolle von etwa 300 bis 500. Naturfasern sind daher für gewisse technische Zwecke unentbehrlich, obwohl die Festigkeitseigenschaften nicht proportional, sondern nur funktionell vom Polymerisationsgrad abhängen. Pr.

Brandt, H.-M., **Über die Veränderung von Glasflächen durch Schleifen und Polieren.** (Glastechn. Ber. **16**, 123, 1938.)

Während das Polieren der Metalle ein Oberflächenfließen herbeiführt, werden beim Glas nur die Unebenheiten abgetragen, die nach dem Schleifen zurückblieben. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Dumanski, A. W., und O. W. Neumann, **Die Anwendung der Interferrometers bei der Bestimmung des gebundenen Wassers.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 615, 1936.)

Verff. zeigen, daß man bei der Bestimmung des gebundenen Wassers anstatt des Refraktometers das Interferrometer verwenden kann. Die Menge des gebundenen Wassers nimmt im Temperaturintervall 0—48° geradlinig mit der Temperatur ab. Als hydrophiles System wurde Watte und als Indikator Saccharose verwendet. H.

Wolarowitsch, M. P., und D. M. Tolstoi, **Über die Viskosität und Plastizität disperser Systeme.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 621, 1936.)

Verff. untersuchen den Einfluß von Natriumoleat auf die plastischen Eigenschaften des Kaolins. Die Viskosität einer Kaolinsuspension steigt mit wachsender Na-Oleat-Konzentration. Die Dispersoidanalyse ergab, daß mit steigender Na-Oleat-Konzentration der Anteil der Fraktion $< 8\mu$ anwächst. H.

Pesskow, N. P., und S. W. Solotarewa, **Einige kolloide und physikalisch-chemische Eigenschaften des Azetamids des Quecksilbers.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 631, 1936.)

Auf Grund der Untersuchungen der kolloidchemischen Eigenschaften der Lösungen des Azetamids des Quecksilbers (Messung der Viskosität in Abhängigkeit von der Art und Konzentration des zugesetzten Elektrolyten) kommen Verff. zu dem Schluß, daß das Hg-Azetamid halbkolloide Lösungen bildet. H.

Smirnow, L., und G. Shirow, **Lichtabsorption in alternden Rauchen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 641, 1936.)

Verff. untersuchen den Koagulations- und Sedimentationsprozeß in Nebeln aus NH_4Cl, MgO und Harzen. Die Lichtadsorption wurde imWellenlängenbereich von 697—455 mμ untersucht. Eine auswählende Lichtabsorption konnte nicht festgestellt werden. Die Messung der Lichtabsorption des Rauches gestattet eine Bestimmung seiner Konzentration und in dünnen Rauchen eine Bestimmung der Dispersität. H.

Saprometow, B. G., und Je. S. Smolygina, **Synthese der Hydrosole schwerlöslicher Salze durch Elektrolyse.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 655, 1936.)

Verff. untersuchen die elektrolytische Methode der Darstellung von $FePO_4$-Solen. In eine Lösung von Na_2HPO_4 wird eine Pt- und Fe-Elektrode eingehängt. Das Fe wird als Anode, das Pt als Kathode geschaltet. Am günstigsten sind die folgenden Bedingungen: Stromstärke nicht über 5 Milliampere, Konzentration des Na_2HPO_4 nicht höher als $^1/_{800}$ n, Temperatur 80°, Dauer der Elektrolyse 20 Minuten. Die erhaltenen Sole wurden kolloidchemisch untersucht. H.

Demenew, N., **Über den Einfluß der Xanthogenate auf die Benetzung des Schwefels.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 665, 1936.)

Verf. beweist, daß die Xanthate keine Veränderung der Benetzbarkeit der Oberfläche hervorrufen. Weiter beweist Verf. die Unrichtigkeit der Ansicht von Wark, Cox und Siedler, daß der Randwinkel für jedes Xanthat unabhängig vom Charakter der Oberfläche konstant ist. H.

Sysskow, K. J., **Zur Frage der Adsorptionskinetik des Bariumhydroxyds an humösen Substanzen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 667, 1936.)

Verff. mißt die Adsorptionsgeschwindigkeit von $Ba(OH)_2$ bei verschiedenen Temperaturen (18°, 60°, 80°) und bei verschiedenen Konzentrationen des $Ba(OH)_2$, an humösen Substanzen. Auf Grund der Versuchsresultate kommt Verf. zu dem Schluß, daß am Anfang die Adsorption an der Oberfläche stattfindet und erst später eine chemische Reaktion zwischen dem $Ba(OH)_2$ und den humösen Substanzen vor sich geht. H.

Krestinskaja, W. N., O. S. Moltschanowa und I. I. Taranenko, **Die Koagulation der alkalischen Sole der Kieselsäure durch die Lösungen des essigsauren Bleis, Kupfers, Kupfersulfats und Eisenchlorids.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**, 669, 1936.)

$Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösungen wirken koagulierend. Die Lösungen von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ zeigen ein abnormales Bild. Mit dem Wachsen der Konzentration der Lösung fällt ihre koagulierende Wirkung auf das SiO_2-Sol. Lösungen von $CuSO_4$ und $FeCl_3$ zeigen ein enges Konzentrationsintervall, in welchem sie koagulierend wirken. Sowohl stärker als auch schwächer konzentrierte Lösungen bewirken keine Koagulation. H.

Lord Rayleigh, **Durchtritt von Helium durch Gläser, Kristalle und organische Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur.** (Proc. Roy. Soc. London A. **156**, 350, 1936.)

Durch eine 1 mm dicke Platte von Quarzglas treten bei gewöhnlicher Temperatur am Tag 0,3 cmm Helium je 1 qcm hindurch. Bortrioxyd-Glas verhält sich ebenso. Boraxglas und gewöhnliche Silikatgläser, die basische Oxyde enthalten, lassen kein Helium durch. Verschiedene Einkristalle, von denen bekannt ist, daß sie 2,6 Å weite Kanäle in der Längsachse enthalten, sind ebenfalls undurchlässig. Deshalb ist die Ansicht von Alty (Ceram. Abs. **13**, 163, 1934), wonach in Quarzglas feine Kanäle die Durchlässigkeit ermöglichen, unwahrscheinlich.

Durch Gelatinefolien tritt Helium leichter durch als Luft. R. E. Lg.

Broughton, G., und L. Squires, **Die Verfestigung von Bentonitsuspensionen.** (J. physic. Chem. **40**, 1041, 1936.)

Gewöhnlich bestimmt man die Zeit nach der Verflüssigung durch Schütteln, nach der kein Fließen nach Umkehr des Reagensrohres eintritt. Besser ist es, gewisse Zeiten nach dem Schütteln eine Kugel aufzulegen und zu bestimmen, wenn diese nicht mehr absinkt. Im Gegensatz zum ersten Verfahren ist dieses unabhängig vom Durchmesser des Gefäßes. R. E. Lg.

Hurd, Ch. B., W. Fiedler und C. L. Raymond, **Untersuchungen über Kieselsäure-Gele. VII.** (J. physic. Chem. **41**, 553, 1937.)

Es war erwartet worden, daß in dem aus Wasserglas und Essigsäure erhaltenen Sol rascher ein Gel entstehe, wenn das Verhältnis Na_2O zu SiO_2 von 1:2,00 auf 1:3,25 ansteigt. Dieses war aber nicht der Fall. Und es ist auch noch nicht zu erkennen, ob verschiedene Na-Silikate vorliegen oder ob die SiO_2 in den SiO_2-reichen Lösungen in kolloider Form vorliegt. R. E. Lg.

Sterzel, S. E., und J. Afzelius, **Reaktionsfähigkeit des Selens im Licht und Dunkeln.** (Svensk kem. Tidskr. **49**, 281, 1937.)

Hedvall hatte allgemein angegeben, daß während der Zeit einer Modifikationsänderung die Reaktionsfähigkeit erhöht ist. Und so hatte er auch eine Beschleunigung der Lösung des Se in Na_2SO_3 bei Belichtung gefunden. Bei Belichtungen mit der 100-Watt-Lampe wird das bestätigt. [Die hier vorgetragene Deutung durch Gitterströmungen ist deshalb hervorzuheben, weil man nach Hedvall eine stärkere Wirkung von wechselnder Beleuchtung und Verdunklung erwarten sollte, als von andauernder Beleuchtung. Die in der ersten Weise behandelten Proben ergeben aber weniger eindeutige Erfolge. Ref.] R. E. Lg.

Stenstrom, W., und J. Vigness, **Wirkung der Bestrahlung auf Öl-Tropfen.** (J. Chem. Physics **5**, 298, 1937.)

Öltropfen auf einer Wasseroberfläche verbreitern sich bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oder Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung. Auch vorher röntgenbestrahltes Öl breitet sich nach einigen Stunden weiter auf einer Wasseroberfläche aus, wenn es in Tropfenform darauf gebracht wird. R. E. Lg.

Krause, A., und Z. Ernst, **Die Oxydation von KJ mit H_2O_2 in Gegenwart von Eisen(III)-hydroxyden.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 448, 1937.)

Es war bekannt, daß die bei neutraler Reaktion nur langsam verlaufende Reaktion zwischen KJ und H_2O_2 durch Ferro-Ionen sehr beschleunigt wird.

Aber auch dreiwertiges Eisen in Form von festem Eisen(III)-hydroxyd kann Osydationsprozesse mit H_2O_2 beschleunigen. Es hängt dieses zusammen mit dem Vorhandensein von aktivem H in jenem Molekül und mit der Bildung einer Eisen(III)-peroxyd-Verbindung. Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Hydroxyde bzw. der dabei ausgeschiedenen J_2-Mengen stimmt gut überein mit dem nach anderen Verfahren bestimmten Aktivitätsgrad jener Hydroxyde. Die aktiven Wasserstoffe des Orthohydroxyds erwiesen sich bedeutend aktiver als diejenigen des γ-FeOOH. Der „fertige" Goethit ist kein Hydroxyd, sondern ein Oxydhydrat. Da ihm die aktiven Wasserstoffe fehlen, ist er nicht fähig, die Reaktion $2\,KJ = 2\,KOH + J_2$ zu induzieren.

Es hätte sein können, daß der im heterogenen System bedingte Verlauf dieser Reaktion dadurch bedingt ist, daß die dabei entstehenden OH-Ionen durch das Eisenhydroxyd infolge Sorption weggefangen werden. Es zeigt sich jedoch, daß die KOH-Sorption nicht allein maßgebend sein kann für die J_2-Ausscheidung. Bei der induzierten J_2-Bildung findet auch keine Sorption des letzteren durch Eisen(III)-hydroxyde statt. R. E. Lg.

Boresstnewa, S. Ja., und W. A. Kargsin, **Über den Mechanismus der Adsorption von Elektrolyten durch Aluminiumoxyhydrat.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 543, 1937.)

Bei der Koagulation von Al_2O_3-Solen mit Na_2SO_4 ändert sich die Aktivität der $Al_2O_3H^+$ stark, während die Aktivität der Cl^- ziemlich konstant bleibt. H.

Balaschowa, N. A., und N. A. Bach, **Elektrochemie der Platinsole. III. Positive Platinsole.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 575, 1937.)

Durch vorsichtige Oxydation negativer H_2-Pt-Sole erhält man positive O_2-Pt-Sole, die bei weiterer Oxydation in negative Oxydsole übergehen. Die kataphoretische Geschwindigkeit der O_2-Pt-Sole ist von der gleichen Größe wie jene der negativen Sole. Die Messung der kataphoretischen Geschwindigkeit der H_2-Pt zeigte, daß in HCl-Lösungen das ζ-Potential mit der Erhöhung der Konzentration zunimmt, während das ζ-Potential in KOH-Lösungen anfangs zunimmt und dann abnimmt. H.

Mokruschin, S. G., E. J. Krylow, und G. F. Chowjakowa, **Experimentelle Untersuchungen von Laminarsystemen. XI. Bildung und Eigenschaften dünner Schwefelhäutchen auf der Oberfläche von Kupferchloridlösungen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 35, 1937.)

Es wird der Einfluß der Konzentration und der Einwirkungsdauer auf die bei der Einwirkung von H_2S auf die $CuCl_2$-Lösungen entstehenden S-Häutchen untersucht. Die Dicke der entstehenden Häutchen nimmt mit der Reaktionsdauer stetig zu und erreicht nach 10 Minuten ca. 400 Å. H.

Sapromotow, B. G., und E. Ssleskowal, **Die Untersuchung der Peptisation des Eisenhydroxyds durch elektroosmotische Messungen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 805, 1937.)

Verff. untersuchen die Peptisation von $Fe(OH_3)$ durch HCl. Die Ladung der Teilchen wächst anfänglich, um dann zu fallen. Bei erhöhter Temperatur wird die Geschwindigkeit der Wechselwirkung zwischen Niederschlag und Säure erhöht. Ebenso wächst die Geschwindigkeit bei Vergrößerung der HCl-Konzentration. H.

Schemjakin, F. M., und M. E. Kupermann, **Über die Veränderung der Viskosität der Lyophilkolloidsole.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 817, 1937.)

Verff. untersuchen den Einfluß von NaCl, Na_2SO_4, Na_3PO_4, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ und $Th(NO_3)_4$ auf die Viskosität von Viskosesolen. Die Viskosität fällt, wenn man die Konzentration der Elektrolyte erhöht. Eine Ausnahme bildet das $AlCl_3$. H.

Ermolenko, N., und D. Ginsburg, **Über die Beziehung zwischen Adsorption, Löslichkeit und Polarität des Lösungsmittels.** Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **32**, 831, 1937.) H.

Markewitsch und Cholodowa, **Zum Studium der Vierkomponentensysteme. 1. Die Herstellung von Eisenhydroxydsol in Anwesenheit von Oxysäuren und entwässerndem Alkohol.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 845, 1937.)

Verff. untersuchen die Bildung von $Fe(OH)_3$-Solen in Gegenwart von Oxysäuren und Alkohol mittels des Viereck-Diagramms. Die sensibilisierende Wirkung des Alkohols auf $Fe(OH)_3$ wird durch die Anwesenheit von Zitronensäure erniedrigt. H.

Nikiforow, W. K., und A. P. Runze, **Die periodischen Niederschläge und die Kapillarität.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 889, 1937.)

Verff. beschreiben eine neue Methode zur Erzeugung von Liesegang'schen Ringen. Nach der beschriebenen Methode ist es möglich, für jede beliebige Reaktion, die unter Niederschlagsbildung erfolgt, Liesegang'sche Ringe zu erhalten. H.

Kistjakowskii, W. A., **Über einige Hypothesen und Gesetzmäßigkeiten der Kolloidelektrochemie.** (Bull. Acad. Sci. [russ.: Iswestija Akademii nauk] **5**, 1049, 1937.)

Es werden die Grundlagen der Kolloidelektrochemie dargestellt. Zu diesem Gebiet gehört die Lehre von der Korrosion der Metalle, von den Wechselbeziehungen zwischen den Dispergierungsprozessen der Materie und die Lehre von der Elektrokristallisation der Metalle. H.

Derjagin, B., **Die Theorie der Wechselwirkung von Teilchen mit elektrischen Doppelschichten und die Theorie der aggregativen Stabilität lyophiler Kolloide und dispersen Systeme.** (Bull. Acad. Sci. [russ.: Iswestija Akademii nauk] Nr. 5, 1153, 1937.)

Auf Grundlage der Gouy-Debye-Hückel-Theorie der diffusen Doppelschichten berechnen die Verff. die Wechselwirkung sphärischer lyophober Teilchen. Aus den erhaltenen Formeln folgt, daß ein System, in welchem Teilchen mit einem Radius von 10^{-6} cm vorhanden sind, genügend stabil wird, wenn das ζ-Potential > 30 Millivolt wird. H.

Dumanski, A. W., **Die Hydrophilität der Kolloide und das gebundene Wasser.** (Bull. Acad. Sci. [russ.: Iswestija Akademii nauk] **5**, 1165, 1937.)

Zusammenfassende Beschreibung der Methoden zur Bestimmung des gebundenen Wassers in Kolloiden. Weiter wird der Einfluß der Temperatur, von zugesetzten Elektrolyten und der Einfluß der Ladung auf die Fähigkeit Wasser zu binden besprochen. H.

Kargin, W. A., und N. A. Ogandschanowa, **Austauschadsorption an kolloidem Aluminiumoxyd.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 782, 1937.)

In Al_2O_3-Solen wirkt die Verbindung Al_2O_3HCl als stabilisierender Elektrolyt. Bei der Koagulation des Sols mit Na_2SO_4 werden die Adsorptionsprozesse nicht durch Ionenaustausch, sondern durch die Bildung schwerlöslicher Salze bestimmt. H.

Sserb-Sserbina, N. N., **Adsorptionsschichten in dispersen Systemen. XVII. Peptisierende und koagulierende Fähigkeit des Na-Oleats und Na-Adiebats und der Einfluß der Elektrolyte.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 813, 1937.)

Verf. untersucht den Einfluß von NaCl, NaOH, Na_2CO_3, Na_3PO_4 und HCl auf die Peptisationsfähigkeit von Na-Oleat und Na-Adiebat. Die Elektrolyte wirken hauptsächlich durch Veränderung der Hydrolyse und des Gleichgewichts zwischen dem kolloiddispersen und dem molekularlöslichen Anteil in der Adsorptionsschicht. H.

Gaponenkow, T. K., **Der Einfluß mineralischer und organischer Produkte auf die Viskosität von Lösungen von Pektinstoffen.** (J. allgem. Chem. [russ. Shurnal obtschei Chimii] **7**, 2906, 1937.)

Die Viskosität von Arabanlösungen wird durch Hydroxyde [KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$] erhöht, was auf die Bildung von Arabanaten zurückzuführen ist. Durch Alkohol, Äther und Azeton wird die Viskosität vermindert, was durch die Dehydrierung der Arabanteilchen bewirkt wird. H.

Andrejew, N. N., **Die Bedingungen der Bildung von Hydrosolen.** (J. allgem. Chem. [russ. Churnal obtschei Chimii] **7**, 2926, 1937.)

Verf. untersucht die Abhängigkeit zwischen der Größe der Dipolmomente der Stoffe und der Eigenschaften der aus ihnen entstehenden Systeme. Von einigen in Wasser unlöslichen polaren und unpolaren organischen Verbindungen wurden Lösungen in Alkohol oder Azeton hergestellt und diese Lösungen in Wasser gegossen. Unpolare Stoffe bilden überhaupt keine kolloiden Lösungen, während polare Stoffe solche bilden. Außer der Polarität ist noch das Molekulargewicht der zu dispergierenden Substanz von Einfluß. H.

Mc Bain, J. W., und TsMing Woo, **Löslichkeit öllöslicher Farbstoffe in wässerigen Lösungen stabiler Schutzkolloide als Beispiel echten reversiblen Gleichgewichts.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 223, 1938.)

Waren öllösliche Farbstoffe in Wasser verteilt, worden, so werden diese daraus beim Schütteln mit Toluol fast restlos entfernt. Das findet nicht statt, wenn das Wasser Seifen oder sulfonierte Fette enthält. R. E. Lg.

Reiff, F., und R. Neumann, **Die katalytische Aktivität wässeriger Wolframtrioxydsuspensionen.** (Z. anorg. allg. Chem. **238**, 108, 1938.)

Es war bekannt, daß diese Katalysatoren am besten durch schonende Erhitzung von Ammoniumwolframat gewonnen werden. Das Streben nach ammoniakfreiem Wolframtrioxyd war jedoch falsch. Denn ein geringer Ammoniakgehalt (1 Proz.) steigert die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers.

Der echt gelöste Anteil der Wolframsäure macht höchstens 1 Proz. der Gesamtbeschleunigung aus. Beim kolloidgelösten Anteil sind es 50 bis 67 Proz.; bei den gröberen Teilchen 33 bis 50 Proz. Nur der letztere Anteil wird vom Ammoniak beeinflußt. R. E. Lg.

Broughton, G., und C. S. Windebank, **Agglomeration und Zähigkeit in verdünnten Lösungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 407, 1938.)

Die Einstein'sche Formel: $\eta = \eta^0 (1 + 2{,}5\ V)$ gilt nur für verhältnismäßig große Kügelchen von 50—250 μ ⌀ bei sehr verdünnten Suspensionen. Bei Versuchen mit Suspensionen kugelförmiger Teilchen aus Glas und Kaolin in einer neutralen organischen Flüssigkeit gleicher Dichte beobachtet man deutlich eine Zusammenballung der Einzelteilchen. Selbst bei kugelförmigem Teilchen ergibt es sich, daß Schlüsse bezüglich des Volumenverhältnisses in kolloiden Systemen auf Grund der Einstein'schen Formel zu falschen Ergebnissen führen können, wenn nicht die Zusammenballung der Einzelteilchen mit Sicherheit ausgeschlossen wird. Pr.

Posspelowa, K. A., **Die Traube'sche Regel bei der Adsorption aus Lösungen.** (J. physik. Chem. [russ. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 99, 1938.)

Verf. zeigt, daß für die Adsorption der Alkohole und Fettsäuren auf Quarz aus Wasser die Traube'sche Regel gilt, während man bei der Adsorption von Fettsäuren aus Lösungen in Benzin eine Umkehr der Regel Traubes beobachten kann. H.

Jermolenko, N. F., und K. J. Burenkowa, **Zur Theorie der periodischen Niederschläge aus Lösungen bei der Verdampfung des Lösungsmittels.** (J. physik. Chem. [russ. Shurnal fisitschenkoi Chimii] **11**, 149, 1938.)

Die Verfasser untersuchten die periodischen Niederschläge, die sich beim Verdampfen von $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$-Lösungen bilden. Die Niederschlagsbildung erfolgt periodisch, wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und die Diffusionsgeschwindigkeit nicht zusammenfallen. Die Zahl der sich bildenden Ringe ist ungefähr verkehrt proportional der Oberflächenspannung der Lösung. Bei höherer Verdampfungstemperatur ist die Anzahl der gebildeten Ringe größer. H.

Neumann, E. R., und O. W. Neumann, **Über die Anwendung der Theorie von Polanyi zur Wasserbindung. I. Berechnung des Adsorptionspotentials aus dem Wasserdampfdruck des gebundenen Wassers.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 3, 1938.)

Verff. untersuchten die von Watte aus alkoholischen Lösungen adsorbierte Menge Wasser als Funktion der Temperatur und der Konzentration der Lösung. Das gebundene Wasser wurde nach der Methode von Dumanski ermittelt. Nach der Theorie Polanyi's muß die Funktion $\varepsilon = f(x)$ unabhängig von der Temperatur sein. ε = Adsorptionspotential, x = Menge des gebundenen Wassers. Das Adsorptionspotential wurde unter der Annahme der Gleichheit des Wasserdampfdrucks der Lösung und der ihr entsprechenden adsorbierten Schichten berechnet. Die angegebene Funktion ist tatsächlich von der Temperatur unabhängig. H.

Neumann, O. W., und R. E. Neumann, **Über die Anwendung der Theorie von Polanyi zur Wasserbindung. II. Einfluß der Natur des gelösten Stoffes auf die Bindung des Wassers aus Lösungen.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 13, 1938.)

Bei der Ermittlung des gebundenen Wassers nach der Methode von Dumanski ist ein Einfluß des gelösten Stoffes auf die Menge des gebundenen Wassers zu erwarten, da das adsorbierte Wasser auch etwas von dem gelösten Stoff aufnimmt. Bei der Bestimmung des gebundenen Wassers aus Lösungen von Isobutylalkohol, Glukose und Zucker konnte die erwartete Erscheinung tatsächlich beobachtet werden. Die Funktion $\varepsilon = f(x)$ ist von der Temperatur unabhängig, jedoch für die verschiedenen Lösungen nicht gleich. H.

Preis, E. M., **Alterungserscheinungen in Solen. IV. Die Synärese bei Quecksilberazetamidgelen.** (Colloid J. [Kolloidny Shurnal] **4**, 55, 1938.)

Die Kinetik der Synärese kann unter der Annahme, daß die Wasser-Abscheidung eine monomolekulare Reaktion ist, berechnet werden. Aus der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen wird die Aktivationsenergie zu 12920 cal/g Mizelle berechnet. Weiter bestimmt Verf. die Grenzkonzentration, bei welcher Synärese nicht mehr stattfindet. H.

Markewitsch, I., und M. Cholodowa, **Zur Frage der Untersuchung von Vierkomponentensystemen. II. Die Beständigkeit von Eisenhydroxydsolen, die nach der Methode der Oxyverbindungen in Gegenwart von Alkohol erhalten wurden.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 63, 1938.)

$Fe(OH)_3$-Sole, die in Gegenwart von Oxysäuren dargestellt werden, sind gegenüber Alkohol beständiger als solche Sole, die ohne diese Säuren dargestellt werden. H.

Dumanski, A. W., und Ja. D. Friedmann, **Kinetik der Polymerisation und Koagulation.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 67, 1938.)

Unter der Annahme, daß man für die Berechnung des Polymerisationsprozesses die Theorie von Smoluchowski für die Koagulation zu Grunde legen kann, wird von den Verff. für das Molekulargewicht M die Gleichung $\ln M = \ln M_0 + \alpha T$ abgeleitet. M_0 = anfängliches Molekulargewicht, T = Zeit, $\alpha = 4\pi\nu_0 DA$, D = Diffusionskonstante, A = Radius der Wirkungssphäre, ν_0 = Anzahl der Teilchen. Die Theorie wurde am Polymerisationsvorgang von Divynil-Lösungen in Benzol und Benzin geprüft. Die experimentell ermittelten Molekulargewichte stimmen mit den theoretisch berechneten genügend überein. H.

Nassedkin, N. A., **Zusammenhang zwischen dem Widerstand gegen Zusammenpressung eines dispersen Systems und der Geschwindigkeit der Deformation.** (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi fisik] **8**, 265, 1938.)

Ausgehend von der Formel Boltzmann's für die Entropie eines Systems kommt Verf. für die Abhängigkeit des Widerstandes gegen Zusammenpressung von der Geschwindigkeit der Deformation zu folgender Gleichung: $F = F_K(e^{v_1 l}-1)a^{a v^2}$. F = Widerstand, v = Geschwindigkeit der Deformation, $a = K_1 m/2K$, K = Boltzmann'sche Konstante, K_1 = Konstante, abhängig vom dispersen System, a_1 = Proportionalitätsfaktor, m = Masse des schweren Körpers der in das System eindringt. Die abgeleitete Gleichung wurde an verschiedenen Erden geprüft und ergab gute Übereinstimmung mit dem Experiment. H.

Posdnjakowa, T. D., **Benetzungswärme von $Al_2O_3Fe_2O_3$, MgO und SiO_2-Gelen.** (Wiss. Notizen [russ. Utschenie Sopiski]**2**, Nr. 11, 103.)

Verf. untersucht die Abhängigkeit der Benetzungswärme in Wasser, Alkohol und Benzol von der Aktivierungstemperatur der Al_2O_3, Fe_2O_3 und SiO_2-Gele. Die Benetzungswärme der untersuchten Gele hat in allen drei Flüssigkeiten den größten Wert bei einer ganz bestimmten Aktivationstemperatur und bei einem bestimmten Wassergehalt der Gele. Aus den Versuchen folgt auch, daß das Wasser in den Gelen in zwei Formen gebunden ist. 1. als adsorbiertes Wasser und 2. als sogenanntes Strukturwasser. Mit der Entfernung der 1. Art von Wasser vergrößert sich die Aktivität der Gele, mit der 2. Art verkleinert sie sich. Je größer der Gehalt an Strukturwasser eines Gels, um so höher seine Benetzungswärme. H.

Lubman, N. M., **Untersuchungen über die Aktivierung von ZnS in Gegenwart von Covellite mittels der Benetzungsmethode.** (Minerals Dressing J. [russ.: Gorno obogatitelny] Shurnal **3**, Nr. 2, 29, 1938.)

Verf. untersucht die Benetzbarkeit eines Gemisches disperser Minerale von ZnS und CuS. Bei einem Gehalt von 0,5—1 Proz. kann man bereits eine starke Erniedrigung der Benetzbarkeit des Pulvers beobachten. Weiter wird der Einfluß der chemischen Adsorbierbarkeit von Xanthat auf die Benetzbarkeit untersucht. Die Adsorption des Xanthats auf der Oberfläche des Minerals ist nicht umkehrbar. H.

Sanigar, E. B., L. E. Krejci und E. O. Kraemer, **Ultrazentrifuge-Untersuchungen an Gelatine.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 757, 1938.)

Bei 4 Gelatinesorten schwankten die Sedimentationskonstanten zwischen 2,60 und 3,30, wenn die Bestimmung bei 0,4 Proz., bei p_H 7,5 und bei etwa 34° ausgeführt wurde. Krishnamurti und Svedberg hatten (1930) bei einer photographischen Gelatine bei 20°, sonst aber unter gleichen Verhältnissen 3,43 gefunden. Beim Eialbumin vom Molekulargewicht 43,000 ergab sich 3,55.

Wurde mit 2 Proz. gearbeitet, so waren die Sedimentationskonstanten 29 bis 52 Proz. höher. Es ist noch unentschieden, ob hier Aggregationen die Ursache sind oder eine Überkorrektur für die Viskosität.

Diese Gelatinesorten waren im verschiedenen Grade unhomogen in bezug auf Teilchengröße. R. E. Lg.

Tomaschek, R., und O. Deutschbein, **Über die Erschließung der Glasstruktur aus Fluoreszenzbeobachtungen.** (Glastechn. Ber. **16**, 155, 1938.)

Die Beobachtung der Absorptions-, besonders aber Emissionsspektren der den untersuchten festen oder flüssigen Körpern zugegebenen seltenen Erden läßt Schlüsse zu auf die Art und Größe der elektromagnetischen Felder im Innern dieser Körper. Nach diesem Verfahren läßt sich auch die Struktur des Glases erkennen.

Danach sind keine Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß im Glas eine Art Mikrokristallitstruktur vorhanden ist. Der Glaszustand steht nicht zwischen dem festen und flüssigen Zustand, sondern bildet einen Zustand besonderer Struktur, der sich in der Reihe fest—flüssig—glasig an das Ende mit schwacher Bindungsfestigkeit der sekundären Kationen stellt. Das stimmt überein mit den Anschauungen von Zarariasen.

Werden fertige Phosphore in homogenes Glas eingebettet, so geht die ursprüngliche Struktur der Gläser vollkommen verloren. Deshalb bilden sich die typischen Glasspektren aus. R. E. Lg.

Smekal, A., **Über die Molekularvorgänge an der Elastizitätsgrenze.** (Physik. Z. **39**, 228, 1938.)

Ein Beginn dauernder Formänderung, also Plastizitätsbeginn, ist bei Kristallen bisher makroskopisch bestimmt worden. Bei amorphen Stoffen, wie Gläsern, ist eine solche Elastizitätsgrenze nicht zu erwarten. Denn hier werden Formänderungen schon bei beliebig kleinen Belastungen zu erwarten sein.

Da die Realkristalle Lockerstellen haben, sollten sie sich wie amorphe Stoffe verhalten, wenn man „innere" Gestaltveränderungen bis zu molekularer Größenordnung in Betracht zieht. Die Untersuchung der Änderung der Farbzentren bei Belastung der Kristalle bestätigt das. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Schwarze, P., **Über die Bestimmung des verdaulichen Rohproteins auf künstlichem Wege.** (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtsch., Abt. B, Tierernährg. **9**, 346, 1937.)

In vitro-Verdauung erst in Pepsin, dann in Pankreatin. [Bei solchen Modellversuchen fehlt das wichtige Wegnehmen von Abbauprodukten durch Resorption. Ref.] R. E. Lg.

Mc Bain, J. W., **Die Bestimmung von Sedimentationsgeschwindigkeit und Sedimentationsgleichgewicht in Zentrifugen und durchsichtigen Ultrazentrifugen.** (Science, New York, [N. S.] **87**, 93, 1938.)

Hinweis auf die Störungen, die durch die Konvektion in der Flüssigkeit entstehen. [Es ist bisher bei Sediments- und Zentrifugen-Versuchen zu wenig darauf geachtet worden, daß Absinken der gröberen Teile einen Auftrieb von Wasser und damit ein Mitreißen kleinerer Teilchen nach oben bedingen muß. Ref.] Um die Konvektion auszuschließen, wird hier die Ultrazentrifugierung in einem Agar-Gel vorgenommen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird dadurch zwar vermindert, das Sedimentationsgleichgewicht dagegen nicht beeinflußt. R. E. Lg.

Bucher, R., **Diffusionsanalyse am Blutplasmagel.** (Verh. fr. Vereinig. schweiz. Physiol. **1938**, Nr. 1.)

Weitere Ausbildung des in der gleichnamigen

Monographie beschriebenen Verfahrens. Im Fibrinfasergerüst eines Rindes kann man das Serum durch fötales Serum ersetzen. Und umgekehrt. Ringabstand, Ringart und Ringfarbe erweisen sich dann fast ausschließlich abhängig vom Serum und kaum vom Fibringerüst. Das gilt auch vom Fleckeffekt des Karzinom-Diffogramms.

Diese Austauschversuche zeigen außerdem eine neue Struktureigenschaft der Blutplasmagele an: Die „Durchfließbarkeit" der verschiedenen Blutplasmagele ist verschieden. R. E. Lg.

Saxl, E. J., **Belastungs-Druck-Charakteristik von Gelatine, Fasern und anderen Stoffen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 82, 1938.)

Ein besonderer Apparat, bestehend aus einem Kolbenantrieb und einer empfindlichen Waage, gestattet die Feststellung charakteristischer Zahlen, welche Anhaltspunkte geben für die Gelstärke, den Gelfaktor, den Fließpunkt („yield point"), die elastische Hysterese u. a. m. Pr.

Glazunov, A., **Anodische Auflösung als Methode der mikrochemischen Analyse.** (Öst. Chem.-Ztg. **41**, 217, 1938.)

Das zu untersuchende Stück Metall, die Gesteinsprobe oder dergleichen wird zwischen zwei mit dem betreffenden Reagens befeuchtete Filterpapierstreifen zwischen zwei Pole eingeklemmt. Je nach dem Untersuchungsgang legt man 4—12 Volt Klemmspannung an. Die anodische Auflösung legt das oberflächliche Gefüge frei. Enthält das Papier auf der Anodenseite eine für das betreffende Metall charakteristisch ansprechende Lösung, so erhält man eine Mikrotüpfelreaktion. Das Verfahren eignet sich so für Analysen von Mineralien am Gewinnungsort. Die anodische Auflösung ermöglicht eine rasche Beurteilung der Korrosion nach Art, Stärke oder Widerstandsfähigkeit. Sie erlaubt endlich einen Einblick in die Phasenstruktur der Kristalle. Pr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Müller, H. G., **Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge, I, II, III.** (Z. Physik **96**, 279, 307 und 321, 1935.)

I. Rekristallisation durch Erhitzung verformter Steinsalzkristalle.

Aus der Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Kornbildungsdauer mit jener der Kornwachstumsgeschwindigkeit folgt, daß eine besondere Keimbildung bei der Rekristallisation nicht stattfindet. Als „Kristallkeime" scheinen bestimmte spannungsfreie Gittergebiete des plastisch verformten Kristallmaterials zu wirken. Wahrscheinlich sind diese nahe umgeben von verformten Kristallteilen mit maximalen Spannungsgehalten.

II. Durch Rekristallisation gepreßter Pulverkörper hergestellte Steinsalzeinkristalle zeigen ultramikroskopisch sichtbare Lücken. Daneben ließen sich amikroskopische Lücken auf photochemischem Wege nachweisen.

III. Wenn auch die beobachteten Kornvergröberungen nicht auf Rekristallisation durch Kernneubildung beruhen, so ist es doch möglich, daß die Geschwindigkeit der Kornvergröberung in Zusammenhang steht mit der Geschwindigkeit sichtbaren Wachstums von Rekristallisationskörnern. R. E. Lg.

Krügel, K., **Die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Steinsalzkristallen.** (Z. Physik **104**, 194, 1936.)

Versuche an synthetischen Steinsalzkristallen zwischen 20 und 500° C. Bei 350° C wird die Selbstdiffusion des Kristallgitters merkbar neben der bei Tieftemperatur allein merklichen Fehlbau-Diffusion. Bei 400° erreichen beide vergleichbare Intensitäten. R. E. Lg.

Burgsmüller, W., **Festigkeitsuntersuchungen an Steinsalzkristallen, I, II.** (Z. Physik **103**, 633, 1936.)

I. Die Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit der spannungsthermischen Theorie der Plastizitätsvorgänge, daß jede Vermehrung der Kristallbaufehler eine Begünstigung der Kristallplastizität zur Folge hat.

II. Ein Gasgehalt des Kristalls bedingt eine Verminderung der Kristallplastizität, weil die Lückenwirkung vermindert wird. Die hiermit angenommene Gegensätzlichkeit des Einflusses eingebauter und adsorbierter Fremdatome auf die Kristallplastizität kann nach Smekal damit begründet werden, daß eingebaute Fremdatome entweder von vornherein oder erst während der Plastizitätsbetätigung des Kristalls lückenbildend, innerlich adsorbierte Fremdatome dagegen stets lückenverbrauchend wirksam sind. R. E. Lg.

Smekal, A., **Absorptionsbanden und Energiebänder von Alkalihalogenid-Kristallen.** (Z. Physik **101**, 661, 1936.)

Der Elementarprozeß, d. h. der Übergang von zwei Ionenpaaren in zwei Atompaare, der die Bildung der Farbzentren bedingt, findet an inneren Oberflächen (Lockerstellen) des Kristalls statt.

Bei Temperatursteigerung treten die F-Zentren zu Kolloidteilchen zusammen. Diese sind weder von gleicher Größe noch gleichmäßig über das Kristallvolumen verteilt. Die zusammengeflockten F-Zentren können daher nicht aus homogen beschaffenen Kristallbereichteilen herrühren. Die Teilchenanordnung bleibt auch nach mehrfachem Zusammenflocken und Wiederverdampfen reproduzierbar. Sie ist als Abbildung ortfester, natürlicher oder künstlicher unsichtbarer Spaltensysteme des Kristallmaterials anzusehen. Demnach hängen auch die F-Zentren mit solchen Spaltsystemen zusammen.

Die durch Ultraviolettbestrahlung hergestellten F-Zentren sind sowohl thermisch als auch lichtelektrisch desto beständiger, je gröber das Spaltsystem ist. R. E. Lg.

Rexer, E., **Wärmebehandlung und Diffusion in Salzkristallen.** (Z. Physik **106**, 93, 1937.)

Beim Erhitzen wird der im NaCl-Kristall vorhandene O_2 verbraucht, indem irgendwelche Verunreinigungen im Innern des Kristalls oxydiert werden. Dafür diffundiert O_2 aus der Luft ein. Sein Vordringen läßt sich örtlich nachweisen.

Die Inhomogenisierung der Kristalle durch Wärmebehandlung in flüssigen Metallen oder Metalldämpfen ist bei Ausbleiben additiver Kristallfärbungen (Ga, Bi, Pb) auf eindiffundierendes Metall zurückzuführen. Bei gleichzeitig anliegendem elektrischem Feld zeigt sich bei Ga, daß es sich um unelektrische Diffusionsvorgänge handelt.

Will man die „reine Wärmebehandlung" untersuchen, so muß man in indifferenten Gasen arbeiten.

Als Störeffekte bleiben dann noch die thermischen Veränderungen der im Kristallinnern vorhandenen Fremdstoffe. Deren Verlagerungen lassen sich sichtbar machen durch Elektroneneinwanderung und ultramikroskopische Betrachtung. Dabei zeigen sich Diffusionshöfe und dreidimensionale achatähnliche Strukturen. R. E. Lg.

Lambrecht, H., **Interstellare Materie.** (Naturwiss. **25**, 631, 1937.)

Die Dunkelwolken bestehen aus lichtbeugenden Metallteilchen von 10 bis 100 mμ Durchmesser. Diese beteiligen sich an der Rotation der Milchstraße. R. E. Lg.

Déribéré, M., **Die fluoreszierenden Mineralien: Fluorit.** (Ann. soc. géol. Belgique **60**, 377, 1937.)

Die gelbe Fluoreszenz eines braunen Fluorits von Ontario wird zurückgeführt auf einen Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen. R. E. Lg.

Fürth, R., und K. Sitte, **Zur Begründung der Schwarmtheorie der flüssigen Kristalle.** (Ann. Physik [5] **30**, 388, 1937.)

H. Tropper (ebenda S. 371) hatte aus dem Funkeln der p-Azetoxybenzalazin-Schmelze unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes geschlossen, daß es sich um eine thermische Rotation von Schwärmen handelt, die viel größer sind als die Einzelmoleküle.

Hier wird die Größe dieser Schwärme zu $2 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet. R. E. Lg.

van Niewenburg, C. J., **Pneumatolytische Synthese von Silikaten.** (Chimie Ind. **38**, 226, 1937.)

Neue Synthesen bestätigen, daß SiO_2 von einem Strom von Wasser in überkritischen Zustand auch bei niederen Temperaturen mitgeführt wird. R. E. Lg.

Chomse, H., und W. Lutzenberger, **Über Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. III.** (Z. anorg. allg. Chem. **238**, 236, 1938.)

Unter den natürlichen Mineralien der Erdalkalikarbonate finden sich nicht nur solche, deren Lumineszenz durch Metallspuren im Sinne von Lenard bedingt sind, sondern auch solche mit einem Gehalt an Spuren organischer Stoffe. Die für künstliche Phosphore notwendige starke Temperaturerhöhung kann hier ersetzt sein durch geologische Zeiträume oder besondere Kristallisationsbedingungen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Fischer, M. N., **Die kolloidchemische Analyse der serumdiagnostischen Spezifität.** (Arch. des scienc. biol. [russ. Archiw biologitscheskich nauk] **41**, 51, 1936.)

Verf. findet, daß mit limonsaurem Na umgeladene Fe_2O_3-Sole durch Flecktyphus-Serum besonders stark sensibilisiert werden. Die Wirkung des Serums ist nicht für alle Sole gleich, sie ist abhängig von der Größe der Mizellen, die das Sol bilden, und der Anzahl der in einer Mizelle enthaltenen Grammatome Cl. Bei Solen, die durch das Serum sensibilisiert werden, beträgt das Verhältnis m/n (m Grammoleküle Fe_2O_3/Liter, n Anzahl der Mizellen) ca. 20, die Anzahl der in einer Mizelle enthaltenen Grammatome Cl ca. 10. H.

Schneider, F., **Beiträge zur Kenntnis der Hautproteine.** (Collegium **1937**, 522.)

Angaben über den Aminosäuregehalt des Kollagens stützten sich bisher nur auf Analyse von Gelatine. Von anderen Eiweißen befreites Kollagen ist nicht nur frei von Zystin, Tyrosin und Tryptophan, sondern auch von Histidin.

Die chemische Unterscheidung von Kollagen und Elastin bleibt noch umstritten.

Die Retikularschicht des Coriums älterer Tiere enthält neben Kollagen noch Albumin, Globulin und ein Mukoid. R. E. Lg.

Mystkowski, S. M., **Ultrazentrifugenuntersuchungen der Verbindungen von Proteinen mit Polysacchariden.** (Biochemical J. **31**, 716, 1937.)

Eine Verbindung scheint zu bestehen zwischen Serumglobulin und Glykogen, nicht zwischen Laktalbumin und Glykogen. R. E. Lg.

Tsuge, Sh., **Über die Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes des Blutes in der Leber beim Histamin- und Peptonschock.** (Tohoku J. exper. Med. **33**, 1, 1938.)

Meist werden dabei grobmolekulare Eiweißteilchen aus der Leber ausgeschüttet; nie kleinere, osmotisch aktive Teilchen, wie das beim anaphylaktischen Schock der Fall ist. R. E. Lg.

Bayer, F. W., und E. v. Philipsborn, **Die Untersuchung der Klebrigkeit der lebenden Leukozyten als bioklimatische Arbeitsmethode.** (Folia haematol. **60**, 69, 1938.)

Hanking und Ponder hatten bei immunbiologischen Untersuchungen die Fähigkeit der lebenden Leukozyten, an festen Gegenständen zu haften, beobachtet. v. Philipsborn benutzte 1928 die Stärke der Klebfähigkeit zur Untersuchung von pathologischen Zuständen. Es zeigt sich jetzt, daß auch gewisse meteorologische Einflüsse vorhanden sind. Einbruch von Kalt- oder Warmluft (z. B. bei Föhn) erhöht die Klebrigkeit. Ein Tagesrhythmus ist wahrscheinlich: Maximum bei 18 Stunden, Minimum zwischen 2 und 4 Stunden. R. E. Lg.

Kühn, A., **Grenzprobleme zwischen Vererbungsforschung und Chemie.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, A. 107, 1938.)

Für die Gene in den Riesenchromosomen wird kolloide Größenordnung angenommen. Wie bei Casperson sind auch hier die Nukleoproteide als Hüll- oder Trägerstoff der Gene angenommen.

Der Mutationsvorgang entspricht reaktionskinetisch der Umlagerung einer einzelnen Atomgruppe im Molekül.

Von Genen können Wirkstoffe ausgehen, die auf dem Blutwege zu anderen Orten des Organismus gelangen. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Schwedow, D. A., und J. N. Schorscher, **Der Einfluß der Oxydation auf die Flotation sulfidischer Minerale.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatolnüi Shurnal] **2**, 16, 1937.)

Die Flotierbarkeit des Chalkopyrits nimmt mit dem Grad der Oxydation durch H_2O_2 ab. Mit Erhöhung der verwendeten H_2O_2-Konzentration wird die Flotierbarkeit kleiner. Die Sulfidation der Ober-

fläche des Chalkopyrits mittels Na_2S hat eine stark depressierende Wirkung. Terpentinöl eignet sich zur Flotation ebensogut wie Xanthat. H.

Mitrofanow, S. J., **Untersuchung der Flotierbarkeit des Goldes mittels der Nullmethode.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatolnüi Shurnal] **2**, 22, 1937.)

Bei der Flotation des Goldes üben die Anionen CN′, S″, OH′, SO_3″, S_2O_3″ eine depressierende Wirkung aus. CN′ wirken am stärksten, S_2O_3″ am schwächsten. Von Laugen wirkt CaO am stärksten depressierend. Beimengungen von Silber, Kupfer und anderen Metallen zum Au erniedrigen die Flotierbarkeit des letzteren. Die auf der Oberfläche von Cu sich bildenden Sulfidschichten sind hydrophil und werden erst nach dem Austrocknen hydrophob. H.

Mitrofanow, S. J., **Untersuchung der Flotierbarkeit mittels der Nullmethode.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatelnüi Shurnal] **2**, 31, 1937.)

Verf. untersucht den Einfluß von $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ im p_H-Intervall von 4—8,2 auf die Flotierbarkeit des Goldes. Bei höheren p_H-Werten wirkt $FeSO_4$ sehr energisch despressierend, was auf die Bildung von Hydrolysenprodukten zurückzuführen ist. Zermahlt man Au mit Quarz, Pyrit, Zn-Blende, Pb-Glanz, so wird seine Flotierbarkeit ebenfalls herabgesetzt. H.

Lubman, N. M., **Die Benetzbarkeit mineralischer Pulver und das Phänomen der Aktivierung der Flotation von mineralischen Oberflächen.** (Minerals Dressing J. [russ. gorno obogatelnüi Shurnal] **2**, 39, 1937.)

Verf. untersucht den Einfluß von adsorbiertem $CuSO_4$ auf die Benetzbarkeit von Pulvern aus Zn-Blende von verschiedenen Fundorten. H.

Jenckel, E., **Über die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Salzsäure durch organische Basen.** (Z. anorg. allg. Chem. **235**, 254, 1938.)

Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Al in 3 n HCl durch geringe Mengen organischer Basen ist zum Teil bedingt durch Bildung einer Schutzschicht auf den Lokalkathoden. Aber die mechanische Wirkung kann nicht die alleinige sein. Denn es besteht kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Kapillaraktivität und der Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit. Nur zeigt sich in ganz groben Zügen, daß organische Basen mit vielen Benzolkernen kapillaraktiver sind und ungleich stärker hemmen als solche mit wenigen Benzolkernen.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Blasendruckmethode. R. E. Lg.

Einecke, E., **Studien über das Gallium, Indium und Thallium.** (Z. anorg. allg. Chem. **238**, 113, 1938.)

Durch Schütteln mit Wasser läßt sich metallisches Ga zu 5 μ großen und noch kleineren Kügelchen zerteilen. Eine auf den Teilchen entstehende Oxydhaut macht die so entstandenen Emulsionen haltbarer als Hg-Emulsionen. Kolloide Größe wird erreicht mit einer elektrothermischen Anordnung, die „Schrotelektroden "besitzt.

Beim Verrühren des Ga mit Vaseline oder einem zähen Fett erhält man eine „graue Salbe". Nach Extrahieren der Vaseline mit Äther und dergleichen hinterbleiben Aggregate von mattem rosasilbrigen Glanz. Es sind winzige Tröpfchen des unterkühlten Metalls. Beim Berühren mit kristallisiertem Ga erfolgt meist eine sehr rasche Erstarrung, wobei die Farbe in Graubläulich umschlägt. Zuweilen beobachtet man jedoch eine Passivierung, so daß festes und flüssiges Ga trotz der 10° C betragenden Unterkühlung nebeneinander besteht.

Walzversuche zeigen die außerordentlich überlegene Duktilität der ausgesprochen plastischen Metalle In und Th gegenüber dem spröden Ga, dessen Formbarkeit selbst in der Nähe des Erstarrungspunktes sehr gering ist. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Smekal, A., **Über die Natur der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Gläser.** (Glastechn. Ber. **15**, 259, 1937.)

Bei der Unterschreitung des Erweichungspunktes bilden sich im nun spröde gewordenen Glas viele regellos verteilte submikroskopische Risse von 10^{-5} bis 10^{-6} cm aus. [Auch durch Innenschrumpfung.] Neben diesen „inneren Kerbstellen" können äußere vorhanden sein. Der Bruchvorgang beginnt an jener Kerbstelle, die bezüglich der mechanischen Beanspruchung die größte örtliche Spannungssteigerung hervorbringt. R. E. Lg.

Bally, J., **Glas und Aluminium.** (Rev. Aluminium **14**, 659, 1937.)

Aluminium läßt sich auf das Glas nach dem Schoop'schen Verfahren aufspritzen. Man kann auf diese Weise Einsatzsteine in Betondecken und Spiegel herstellen.

Besonders hingewiesen wird auf die Herstellung von blasigem Glas („verre-mousse"). Dieses feinblasige Glas wird nach einem Verfahren von M. Long („Céramique et Verrerie", November 1936) so hergestellt, daß man dem Glassatz kleine Mengen von Aluminiumpulver beifügt. Wenn in dem Glase TiO_2, MnO_2 oder Cr_2O_3 zugegen ist, so bilden sich nach dem bekannten alumino-thermischen Verfahren Gasblasen, welche ein Schaumglas erzeugen, dessen spezifisches Gewicht im allgemeinen 1,3, unter bestimmten Umständen bis herab zu 0,75 beträgt. Das Schaumglas soll hervorragend geeignet sein für Wärmeisolationszwecke. [Vgl. J. Strong, Kolloid-Z. **83**, 219, 1938.] Pr.

Raf, S. J., **Optimalste Größe von Sandkörnern für die Glasschmelze.** (Keramik und Glas [russ. Keramika i steklo] **1937**, Nr. 12.)

Die größte Geschwindigkeit der Glasbildung erreicht man, wenn man Sand von 0,385—0,12 mm Durchmesser verwendet. H.

Wagner, H., **Über feindispergierten Schwerspat.** (Farben-Ztg. **43**, 361, 1938.)

Hohes spezifisches Gewicht und schlechte Benetzbarkeit durch das Ölbindemittel führen zu baldigem Absatz des gewöhnlichen Schwerspats im Lack. Das durch chemische Fällung gewonnene Blanc fixe verlangt dagegen wegen seiner Feinkörnigkeit zu viel Bindemittel. Durch Mahlung kann ein Spat hergestellt werden, der zwischen beiden steht. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Grassmann, W., A. Miekeley, H. Scholz und W. Windbiehler, **Zur Kenntnis der Gerbwirkung von Sulfitzelluloseextrakten.** (Collegium **1937**, 136.)

Obgleich sie allein keine Gerbwirkung haben, können sie einen Teil der hochwertigen pflanzlichen Gerbstoffe ersetzen. R. E. Lg.

Stather, F., und O. Endrisch, **Beiträge zur Kenntnis des gerberischen Verhaltens von Sulfitzellulosegerbextrakten.** (Collegium **1937**, 193.)

Nach Aussalzversuchen ist deren Teilchengröße nicht sehr verschieden von derjenigen der meisten synthetischen Gerbstoffe. In Mischung mit pflanzlichen Gerbextrakten tritt Teilchenvergrößerung ein. Zugabe zu unbehandeltem Quebrachoextrakt bringt einen Teil von dessen unlöslichen Bestandteilen in Lösung. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Dogodkin, B. A., und B. M. Kowarskaja, **Kolloidchemische Untersuchungen verschiedener Latexsorten.** (Kautschuk und Gummi [russ. Kautschuk i resine] **1938**, I, 33.)

Verff. untersuchten verschiedene Latexsorten (Dschatex, rewertex, rewertex T, rewultex und Latex) in bezug auf ihre Viskosität und Koagulation durch Elektrolyte. H.

Ssamarine, K. J., und L. S. Frumkin, **Verfahren zur Bestimmung der relativen Dampfdurchlässigkeit von gummierten Geweben.** (Kautschuk und Gummi [russ. Kautschuk i resina] **1938**, I, 45.)

Zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit verwenden Verff. folgende Anordnung: Ein Streifen Filtrierpapier, der mit einer $CaCl_2$-Lösung getränkt worden war, wird in einem Raum eingehängt, der durch das zu untersuchende Gewebe von einem mit Wasserdampf gesättigten Raum getrennt ist. Gemessen wird die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des Streifens. H.

MacKay, J. W., **Vorbereitung und Prüfung von Latexmischungen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 57, 1938.)

Die auf Platten gegossenen Testfilme werden zunächst in einem Raume frei von Luftströmungen bei 60—75 Proz. Feuchtigkeit und 21,2—29,2° während 8 Stunden getrocknet. Anschließend wird in absolut trockener Luft bei 10—15,5° während 48 Stunden nachgetrocknet. Nach der Behandlung mit Wasser wird im letzteren Sinne 20 Stunden nachgetrocknet und dann werden die Teststücke bereitet. Diese hebt man 24 Stunden wieder bei gleichen Bedingungen im Exsikkator auf. Die Teststücke müssen 48 Stunden in absolut trockener Luft bei 21° aufbewahrt werden, damit man den maximalen Spannungszustand und Elastizitätsmodul erhält. Der Feuchtigkeitseinfluß ist am stärksten bei normalem und stabilisiertem Latex und bei Revertex. Pr.

Bourgois, P., **Die amerikanische Kautschukindustrie.** (Reiseeindrücke aus den Vereinigten Staaten.) (L'Industrie chimique Belge [2] **9**, 241, 1938.)

Mit vielen Bildern ausgestattete Beschreibung der großen Werke und der modernsten Maschinen. Pr.

Taylor, L. R., und A. R. Kemp, **Die Sorption von Wasser durch Kautschuk.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 409, 1938.)

Verschiedene Variable werden besprochen, welche die Sorption von Wasser durch Kautschuk beeinflussen. Aus Gleichungen, welche sich aus der kurzfristigen Einwirkung von Wasser ergeben, lassen sich die Wirkungen während längerer Perioden unter festgesetzten Bedingungen für die Temperatur und den Dampfdruck berechnen. Ein Sorptionskoeffizient wird vorgeschlagen, welcher die Vergleichung verschiedener Werkstoffe erlaubt. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Pascal, P., und T. Hansot, **Studie über die quantitative Adsorption metallischer Kationen durch Zellulose.** (C. R. Acad. Sci. **195**, 349, 1932.)

$Pb^{\cdot\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$ werden durch Zellulose adsorbiert, vermutlich in Form von Hydroxyden. Bei gewissen Konzentrationen zeigen sich deutliche Minima. (Keine Angaben über Auswaschbarkeit.) Material: chirurgische Watte. Pr.

Gavoret, G., **Studie über die quantitative Adsorption der Metallkationen durch Zellulose. Isoelektrischer Punkt der Zellulose.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1643, 1937.)

Der isoelektrische Punkt wird bei $p_H = 2{,}7$ gefunden. Unterhalb desselben findet keine Adsorption von $Pb^{\cdot\cdot}$ statt. Elektroosmotische Versuche haben den Punkt bestätigt. Pr.

Meyer, K. H., und N. P. Badenhuizen, **Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose.** (Nature, London, **140**, 281, 1937.)

Dieses gelingt, wenn man stark gestreckte Hydratzellulose in Wasser auf 200° oder in Glyzerin auf 250° bringt. R. E. Lg.

Boehm, R. M., **Plastische Massen aus Lignin.** (Modern Plastics **15**, 26, 1937.)

Lignin spielt im Holz die sehr wichtige Rolle des Verklebungsmittels für die Fasern.

Dispergiert man Holz durch Entspannung nach sehr hohem Dampfdruck und bringt man dann die Masse auf hohen Druck und hohe Temperatur, so kann es gelingen, daraus plastische Massen herzustellen. R. E. Lg.

Oguri, S., und T. Yamaguchi, **Untersuchungen über photochemische Reaktionen der Zellulose.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **40**, 300, 1937.)

Im UV. vermehren sich anfangs die reduzierenden CHO-Gruppen mit steigendem O_2-Gehalt des O_2-N_2-Stroms. Bei mehr als 20 Proz. O_2 tritt Weiteroxydation zu den nicht reduzierenden COOH-Gruppen ein, so daß nun die Kupferzahl nicht mehr steigt. R. E. Lg.

Werz, O., und C. Haider, **Pektine und mechanische Pergamentisierbarkeit von Zellstoffen.** (Papierfabr. **36**, 302, 1938.)

Die älteren Versuche des örtlichen färberischen Pektinnachweises werden hier aufgegeben. Das Polarisationsmikroskop gibt bessere Aufschlüsse. Nur im pergamentisierbaren Sulfitzellstoff sind isotrope Schleimanteile vorhanden, die auf Pektin hinweisen. R. E. Lg.

Beckel, A. C., G. H. Brother und L. L. Mc Kinney, **Plastische Massen auf Eiweißbasis, hergestellt aus Produkten der Sojabohne.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 436, 1938.)

Zwei verschiedene Typen derartiger plastischer Massen werden besprochen. In einem Fall wird das Sojabohneneiweiß oder Sojamehl mit Wasser angemacht und ergibt einen dem Kasein ähnlichen Stoff, im anderen Fall wird der Feuchtigkeitsgehalt auf < 5 Proz. herabgesetzt und man erhält eine plastische Masse ähnlich dem „Zein". Eine neue Methode zur Messung des plastischen Flusses wird mitgeteilt. Pr.

Morosow, A. A., und A. W. Pamfilow, **Veränderung der Viskosität von Nitrozellulosesolen.**

(J. allgem. Chem. [russ. Shurnal obtschei Chimii] 8, 175, 1938.)

Verff. untersuchen die allgemeine und die Strukturviskosität von in einem Azeton—Toluol-Gemisch gelöster Nitrozellulose. Das Fallen der Viskosität der Lösungen mit der Zeit wird durch eine Zerstörung der Struktur bedingt und kann als kinetischer Prozeß betrachtet werden, der mit dem Übergang des Systems aus dem Gel in den Solzustand verknüpft ist. H.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Mantell, C. L., und A. Skett, **Die Zähigkeit von Dammarlösungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 417, 1938.)

Petroleumfraktionen und aus Petroleum hergestellte Lösungsmittel haben je nach ihrer Art einen ausgesprochenen Einfluß auf die Zähigkeit der mit ihnen hergestellten Auflösungen von Dammarharz. Für die Tabellen und graphischen Darstellungen sei auf das Original verwiesen. Ein Test für die Bestimmung der Auflösefähigkeit von Petroleum unter Verwendung von Dammar wird vorgschlagen. Pr.

Traxler, R. N., und C. E. Coombs, **Die Struktur von Asphalten, dargestellt durch die Oberflächenbehandlung mit Lösungsmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 440, 1938.)

Behandelt man die Oberflächen verschiedener Asphalte mit Lösungsmitteln, so ergeben sich Oberflächenbilder, die ähnlich aussehen wie angeätzte Metalloberflächen. Als partielle Lösungsmittel kommen z. B. in Frage Äthyläther oder Naphtha von 86° Bé. Asphalte mit ausgesprochen anormaler Fließcharakteristik zeigen typische Oberflächenbilder, während im wesentlichen viskose Asphalte keine Oberflächenbilder aufweisen. Die Art der Bilder gibt also einen gewissen Anhaltspunkt für die innere Struktur des Asphalts. Pr.

Randall, M., und T. C. Doody, **Die Haltbarkeit von Anstrichfarben auf Hölzern, die mit Stoffen zur Fernhaltung von Termiten behandelt wurden.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 444, 1938.)

Drei verschiedene Koniferenhölzer wurden mit einer Blei—Zink-Farbe typischer Art bei verschiedener Grundierung angestrichen. Aluminiumgrundfarbe und ein Lack aus synthetischen Harzen zeigen bessere Ergebnisse als die üblichen Grundfarben. Parallelversuche an Hölzern, die mit Lösungsmitteln behandelt waren, um Termiten fern zu halten, werden mit angeführt. Pr.

Barnes, C. E., **Die chemische Natur des Schellacks.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 449, 1938.)

Nach dem heutigen Stand der Forschung ist anzunehmen, daß Schellack ein Polyester ist, der durch innere Veresterung einer Mischung von Sauerstoffsäuren dargestellt wird. Die Säuren enthalten mehr als eine OH-Gruppe und einige sogar mehr als eine CO · OH-Gruppe. Die Hitzebehandlung von Schellack führt also zu dreidimensionalen Strukturen, wie solche aus dem Studium der Alkylharze hinreichend genau bekannt sind. Auch das Lakol-Lakton von Gardner und die Schellolsäure von Bhattacharya dürften Polyester der kristallinen Schellolsäure von Nagel sein. Pr.

Schaeffer, B. B., H. Weinberger und W. H. Gardner, **Die Natur und die Konstitution von Schellack durch Lösungsmittel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 451, 1938.)

Bei der Analyse von Harzen treten oft störende physikalisch-chemische Erscheinungen auf, die man ausschalten kann, wenn man den Stoff vorher durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln fraktioniert. Man erhält dann einfacher gebaute und reinere Stoffe für die anschließende chemische Untersuchung. Ein Schema für eine entsprechende Aufteilung des Schellacks in verschiedene Bestandteile wird angegeben. Es scheint, daß die harzartigen Eigenschaften des Schellacks zurückzuführen sind auf einen Zustand fester Lösung der verschiedenen Bestandteile ineinander. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial zeigen die einzelnen Fraktionen nur in beschränktem Maße die charakteristische Eigenschaft der Filmbildung. Pr.

Weinberger, H., und W. H. Gardner, **Der chemische Aufbau von Schellack.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 454, 1938.)

Durch Behandlung mit organischen Flüssigkeiten wird der Schellack fraktioniert und dadurch in verschiedene Stoffe aufgespalten. Einige Fraktionen scheinen nur aus einzelnen Bestandteilen zu bestehen; diese sind innere Ester der im Schellack vorhandenen Stammsäuren. Eine Fraktion stellt freie unverbundene Stammsäuren dar, welche von einem gelben Farbstoff begleitet sind; noch eine Fraktion ist eine Mischung innerer Ester und freier Säuren. Vier neue Säuren werden zum ersten Male isoliert: Lakol-Lakton, Kerrolsäure, ein neues Isomer der Aleurinsäure und eine nicht näher bezeichnete flüssige Säure. Pr.

Auer, L., **Die Kolloidchemie trocknender Oele.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 466, 1938.)

Die Anwendung der Grundsätze der Kolloidchemie wird auf dem Gebiete der Industrie von Schutzüberzügen wichtige Erkenntnisse vermitteln. Fette Öle sind Isokolloide, die infolge der Einwirkung gewisser Gase dünne feste Überzüge zu bilden fähig sind. Bei der Filmbildung wirken die Gase so, wie Elektrolyte es beim Koagulationsvorgang in lyophoben Kolloiden tun. Eine gewisse Grenzkonzentration muß vorhanden sein. Die koagulierenden Gase werden von dem Film adsorbiert. Der Adsorptionsvorgang ist sekundär und für die Bildung des Filmes selbst nicht wesentlich. Ist Sauerstoff das zu adsorbierende koagulierende Gas, so können chemische Prozesse hinzukommen, aber für die Bildung von Filmen sind diese Prozesse nicht von grundsätzlicher Bedeutung. Auch die Menge des adsorbierten Gases ist für die Filmbildung belanglos. Die Filmbildung bzw. Gas-Koagulation geht vor sich an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit. Kapillaraktive Zusätze können auf den Vorgang Einfluß nehmen. Ätherische Öle verzögern die Filmbildung, während Metallseifen sie dadurch beschleunigen, daß sie als Sensibilisatoren auf das kolloide System wirken. Diese sensibilisierende Wirkung von Sikkativen ist ganz ähnlich der Wirkung von Beschleunigern bei der Vulkanisation. Durch Ameisensäure kann man fette Öle in zwei Phasen aufspalten. Die disperse Phase vermag Gele mit dem Dispersionsmittel im Öl zu bilden und ebensogut mit nicht fetten Dispersionsmitteln. Löst man durch Einwirkung von Wärme Elektrolyte in fetten Ölen auf, so bilden sie reversible, schmelzbare und lösliche Gele. Die Standölbildung durch Erwärmen oder durch Einblasen von Luft, die Filmbildung und die Vulkanisation sind grundsätzlich gleichartig verlaufende Vor-

gänge. Die kolloiden Strukturen verhalten sich dabei physikalisch und chemisch ähnlich. Fette Öle bilden verschiedene Typen von Solen und Gelen; letztere können reversibel und irreversibel sein. Oxine, Faktis und durch Hitze gelierte Öle sind irreversible Gele, die unschmelzbar und unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind, wenn man sie nicht zersetzt. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Brooks Taylor, R., **Neues Verfahren des raschen Gefrierens.** (Food Ind. **1937**, Nr. 12.)

Schematische Zeichnungen der Zellen von Erdbeeren zeigen, daß beim langsamen Gefrieren eine Eisbildung in der Richtung auf die Zellwände zu stattfindet. Die kolloiden Bestandteile ziehen sich zum Kern hin. Beim Auftauen nehmen sie das Wasser nicht wieder auf.

Schnelles Gefrieren bei tiefer Temperatur bringt eine viel bessere Erhaltung der Struktur. Nicht nur reines Wasser, sondern auch Lösungen von Salzen usw. werden fest. [Daneben ist noch in Rechnung zu setzen, daß bei tiefer Temperatur die Wanderung des unterkühlten Wassers verkürzt ist. Ref.] R. E. Lg.

Lehr, **Fischraumisolierung mittels Glaswolle.** (Fischerei-Rdsch. **61**, 50, 1938.)

Glaswolle soll Kork oder Torfmull bei der Isolierung von Fischkühlräumen ersetzen können. [Nach den Erfahrungen der Kältetechniker ist das jedoch nur bei Verhinderung des Einzugs von Feuchtigkeit möglich. Kork ist hier meist unersetzbar, da seine Hohlräume sich nicht mit Flüssigkeit ausfüllen können. Ref.] R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Smekal, A., **Grundvorgänge der Hartzerkleinerung.** (Z. Ver. dtsch. Ing. **81**, 1321, 1937.)

Der Jahresenergieaufwand der Welt zur mechanischen Zerkleinerung fester Rohstoffe wird hundert Milliarden kWh sein. Die spärlichen Untersuchungen, welche über das Wesen der maschinellen Zerkleinerung vorliegen, müssen vermehrt werden. Der Wirkungsgrad der maschinell verwertbaren Zerkleinerungsarten beträgt für den Einzelvorgang gegenwärtig bestenfalls 0,5 bis 1 Proz. Zur Herbeiführung einer besseren Ausnutzung der Energie erfordert ein Zusammenwirken von Physik und Chemie, Stoffwissenschaft und Maschinentechnik. Denn der Wirkungswert der Zerkleinerungsmaschinen ist in außerordentlichem Maße mit den Eigenschaften des zu zerkleinerenden Materials verknüpft.

Smekal bringt hier die Grundlagen der Vermahlung spröder Stoffe wie Quarz, Glas, Zement, Ziegel. Schwach plastische Stoffe wie Kohle sind nicht sehr verschieden hiervon.

Versteht man unter molekularer Wirkungsreichweite r_0 einer Körperoberfläche jenen Mindestabstand für den ihre Molekülkräfte als unwirksam gelten dürfen, so müssen die Bruchstücke wenigstens bis zum Doppelten von r_0 voneinander entfernt werden, damit der sie hervorbringende Bruchvorgang vollendet ist. r_0 ist etwa 10^{-7} cm. Die zur Überwindung der Bindungskräfte erforderliche Arbeit mißt man je qcm Oberflächenzuwachs durch einen Stoffbeiwert: die spezifische Oberflächenenergie o des Festkörpers. Letztere sind von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} kg cm/qcm oder 10^{-11} bis 10^{-10} kWh/qcm und bedeuten unmittelbar die Nutzarbeit der Zerkleinerung je Einheit der neugebildeten Oberflächen. — Usw. R. E. Lg.

Weygand, F., und H. Stocker, **Reindarstellung von gelbem Ferment aus Hefe durch Adsorptionsverfahren.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **247**, 167, 1937.)

Eine Vorreinigung der Lösung (Kuhn und Rudy) ist nicht notwendig. Auch bei mehr als 99 Proz. organischen Begleitstoffen läßt sich das Ferment rein gewinnen durch wiederholte wechselnde Adsorption an Tonerde und Elution mit Diammonium- oder Dinatriumphosphat. R. E. Lg.

Leitch, J. D., **Staubüberwachung in der Industrie.** (Nature [London] **140**, 772, 1937.)

Zusatz von frischem Zementstaub zu silikosebringendem Gesteinsstaub, wie das Briscoe empfiehlt, wird hier verworfen. R. E. Lg.

Glassen, N. N., und E. A. Uspenskaja, **Bestimmung der Wasserabgabe von Schlickern mittels der Filtrationsanalyse.** (Keramik und Glas [russ. Keramika i Steklo] **1937**, Nr. 11, 26.)

Verff. untersuchen die Wasserabgabe von Schlikkern mittels der von Wo. Ostwald, A. Steiner und W. Rath angegebenen Methode der Filtrationsanalyse. Die Wasserabgabe hängt wesentlich von dem Gehalt an Na_2CO_3 ab, der im Schlicker enthalten ist. Ein Schlicker mit 0,04 Proz. bzw. 0,15 Proz. Na_2CO_3 hatte eine mittlere Filtrationsgeschwindigkeit von 0,111 bzw. 0,063. H.

Derr, R. B., **Die Trocknung von Luft und technischen Gasen mit aktivierter Tonerde.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 384, 1938.)

Für die technische Gastrocknung hat sich aktiviertes Tonerdegel sehr empfohlen. Da die Wasseraufnahme exotherm verläuft, so muß die entstehende Wärme abgeleitet werden. Nähere Angaben werden gemacht über die Gasmengen, die bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten und Feuchtigkeitsgraden vollständig oder partiell getrocknet werden. Pr.

Shepherd, C. B., C. Hadlock und R. C. Brewer, **Die Trocknung von Stoffen in Schalen. Die Verdampfung der Oberflächenfeuchtigkeit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 388, 1938.)

Genaue Angaben werden gemacht über die Trocknung feuchter Oberflächen von nicht hygroskopischen Stoffen, die in flachen Schalen ausgebreitet sind. Zum Teil stehen die Schalen auf dem Boden der Meßvorrichtung, zum Teil sind sie durch eine einzöllige Korkunterlage isoliert. Die Verdampfung von Wasser aus ebensolchen Schalen unter den gleichen Bedingungen wird mit verfolgt. Bei Trocknung von Sand wird fast das ganze Wasser in demjenigen Zeitabschnitt entfernt, welcher bei konstanter Belüftungsgeschwindigkeit durchlaufen wird. Die Trocknung von feuchtem Sand und die Verdampfung von freiem Wasser verlaufen unter fast gleichen Bedingungen, die am besten ausgedrückt werden durch den Wärmeleitungskoeffizienten. Pr.

Bücherbesprechungen.

Phénomènes colloidaux. Von René Dubrisay, Professor am Conservatoire des Arts et Métiers, Paris. 182 Seiten, 27 Figuren. (Paris 1936, Sammlung Armand Colin.) Preis fr. 15.—, geb. fr. 17.50.

Verfasser beschreibt in vorliegendem Büchlein, das in der Sammlung Armand Colin erschienen ist, in leicht verständlicher Weise einige spezielle Kolloidphänomene. Es handelt sich insbesondere um Vorgänge, die sich an Oberflächen und Grenzflächen abspielen. So werden u. a. einer näheren Betrachtung unterzogen Oberflächenerscheinungen in reinen Flüssigkeiten und in Lösungen, Adsorptionsvorgänge an der Grenzfläche fest—gasförmig und fest—flüssig und schließlich noch einige allgemeine Eigenschaften von kolloiden Lösungen und Gelen.

Der Verfasser, bekannt durch seine Arbeiten insbesondere über flüssige Grenzflächen, hat mit diesem Büchlein den französischen Studierenden ein kurzes Repetitorium für einige ausgewählte Kapitel der Grenzflächen- und Kolloidchemie gegeben. Dem Bändchen sei eine ähnliche Verbreitung gewünscht wie den bei uns beliebten und den gleichen Zweck wie die obige Sammlung verfolgenden Göschen-Bändchen. Erbring (Leipzig).

Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von R. Abegg†, F. Auerbach† und I. Koppel. Band 4, Abteilung III, Teil 2, A, Lieferung 3: „Eisen und seine Verbindungen". (Leipzig 1938, S. Hirzel.) Preis brosch. RM 20.—.

Die vorliegende vom Herausgeber I. Koppel selbst bearbeitete Lieferung schließt den 1931 begonnenen Teil A des „Eisen-Abegg" — Eisenatom und Eisenmetall — ab. Sie umfaßt auf 164 Seiten die Legierungen und alle hierher gehörenden intermetallischen und nicht salzartigen Verbindungen des Eisens mit den Metalloiden.

Den Systemen Eisen—Wasserstoff und Eisen—Bor schließen sich die für die Eisen- und Stahlindustrie wichtigen zum Desoxydieren und Silizieren benutzten Eisen-Silizium-Legierungen und Eisensilizide an. Es folgen die im allgemeinen in der Eisenindustrie bedeutungslosen und nicht erwünschten Legierungen und Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut und schließlich die Verbindungen mit den Elementen der Schwefelgruppe, soweit sie ihrer Natur nach hierher gehören und nicht schon im Teil B behandelt sind, z. B. das Ferrosulfid (FeS), Pyrrhotin, feste Lösungen von S in FeS und Pyrit und Markasit (FeS_2).

In der Anordnung und Darstellung des Stoffes setzt auch diese Lieferung die alte bewährte Tradition des „Abegg" würdig fort. Buchholz (Dresden).

Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Von Prof. Dr. Albin Kurtenacker, Deutsche Technische Hochschule Brünn. 227 Seiten, 8 Abbildungen. „Die chemische Analyse", Bd. 38, herausgegeben von Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig. (Stuttgart 1938, Verlag Ferd. Enke.) Preis geh. RM 18.—, in Leinen geb. RM 19.60.

Zu den schwierigsten Gebieten der analytfschen Chemie zählt zweifellos das der Schwefelsauerstofisäuren, insbesondere deren Bestimmung nebeneinander und in Begleitung anderer Ionen. Die Komplikationen beginnen bekanntlich schon bei der scheinbar so trivialen Sulfatfällung als $BaSO_4$. Welche Schwierigkeiten aber etwa die quantitative Trennung der einzelnen aus S und O bestehenden Anionen unter Einbezug der Polythionsäuren bereitet, ahnt der Fernerstehende zunächst nicht und wird deren erst gewahr, wenn er, vor solche Frage gestellt, in den üblichen Lehrbüchern mehr oder weniger vergeblich nach brauchbaren Methoden sucht und sie sich mühsam aus der weitverstreuten Originalliteratur zusammentragen muß.

Angesichts dieses Sachverhaltes erkennt und erfüllt die von W. Böttger geleitete Monographiensammlung mit einem ihrer jüngsten Bände: „Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels" wieder eine ebenso wichtige wie schwierige Aufgabe. Zur Bearbeitung konnte nur ein Autor in Frage kommen, der, selbst auf dem Gebiete forschend, über reiche Erfahrung und weiten Überblick verfügt. Daß es gelungen ist, hierzu A. Kurtenacker zu gewinnen, einen der erfolgreichsten und gründlichsten Erforscher der Schwefelsauerstoffsäuren überhaupt, und unter den Lebenden den heute wohl besten und erfahrensten Kenner, darf von vornherein als glückliches und vielversprechendes Vorzeichen gelten.

Die überlegene Beherrschung des gesamten Stoffgebietes durch den Verf. gibt dem ganzen Buch sein Gepräge. Ein gut Teil der dargelegten Methoden, vor allem die kompliziertesten Trennungsgänge rühren von ihm und seiner Schule her. Und soweit er nicht innerhalb seiner — wohl 15 Jahre oder länger zurückreichenden — Polythionatstudien Gelegenheit hatte, anderweitige Methoden nachzuarbeiten, sind solche eigens für den Zweck dieses Buches sorgfältig durchgeprüft worden. Auf diese Weise verbindet der Verf. eine erstaunlich umfassende und gediegene Berichterstattung mit zuverlässigster kritischer Bewertung und Auswahl. Alle wichtigeren Verfahren werden durch ausführliche Arbeitsvorschriften unter eingehender Rücksicht auf vorkommende Störungen und deren Behebung erläutert. Eine äußerst zweckmäßige Druckanordnung und ein ausführliches Sachregister erleichtern bei aller Stoffülle Übersicht und Zurechfinden. Und wo die Raumersparnis dem Verf. Beschränkungen auferlegte, hat er, wie auch sonst, durch sehr eingehende und reichhaltige Literaturzitate dem Leser alles Weitere zugänglich gemacht.

Der Inhalt des Buches ist folgendermaßen aufgeteilt: ihrer vorherrschenden praktischen Bedeutung entsprechend werden zunächst die Schwefelsäure, ihre Salze und ihr Anhydrid behandelt, sodann die schweflige Säure (Sulfite, SO_2), Thioschwefelsäure und die Poly-(Tri- bis Hexa-)-thionsäuren. Weitere Kapitel beziehen sich auf Dithionsäure und unterschweflige Säure (Abkömmlinge der schwefligen Säure), — endlich auf die Peroxyderivate der Schwefelsäure, $H_2S_2O_8$ und H_2SO_5.

Mit Kurtenacker's ausgezeichneter Monographie hat die analytische Literatur eine ungewöhnlich wertvolle Bereicherung erfahren, die allenthalben großen Dank und Beifall ernten wird.

H. Menzel (Dresden).

Gasanalyse. Neuere Methoden der Arbeitspraxis unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkung der Gase. Von Dr. Fritz Bayer-Lautawerk/Lausitz. 185 Seiten, 41 Abbildungen. „Die Chemische Analyse", Bd. 39, herausgegeben von Prof.

Dr. W. Böttger. (Stuttgart 1938, Verlag Ferd. Enke.) Preis geh. RM 15.—, in Leinen geb. RM 16.60.

So viele gute Buchliteratur in den letzten Jahren auf den meisten Einzelgebieten der Analytischen Chemie an die Seite der unterdes klassisch gewordenen Lehrbücher getreten ist, so wenig wurde eigentümlicherweise die Gasanalyse bedacht, deren bekannte Werke (Hempel, Winkler-Brunck u. a.) mit ihren letzten Auflagen weit zurückliegen und bei allem heute noch unvermindertem Wert vieler klassischer Verfahren kein rechtes Bild mehr von der heute üblichen Methodik geben.

Diesen empfindlichen Mangel hat der verdienstvolle Herausgeber der Sammlung, W. Böttger, recht erkannt. Die von F. Bayer bearbeitete Monographie erscheint wohlgeeignet, die Lücke weitgehend auszufüllen, indem sie in kritischer Auswahl einen Querschnitt durch die neueren Methoden der Gasanalyse zu geben versucht, die bisher, verstreut in der Originalliteratur, dem Analytiker weniger bequem zugänglich waren.

Eingangs werden neuere gasanalytische Apparate beschrieben, anschließend Bestimmungsverfahren einzelner Gasarten, worunter auch etliche, früher weniger aktuelle Aufgaben der Gasanalyse berücksichtigt werden, etwa die Bestimmung von Jod- und Hg-Dampf in der Luft, Helium in Gasen u. a. Stellenweise wären trotz der angestrebten Knappheit etwas ausführlichere Angaben erwünscht gewesen (z. B. bei der H_2-Bestimmung nach F. Hein!); durch kleingedruckte Abschnitte hätte sich hierfür Raum gewinnen lassen. Besonders wird das Kapitel Mikrogasanalyse begrüßt werden; nicht weniger die drei Schlußabschnitte, die in erweiterter Auslegung des Begriffs Gasanalyse eingehender die physiologischen Wirkungen der Gase — ungemein wichtig für den auf Schritt und Tritt mit Gasen umgehenden und von dorther vielen Gesundheitsschädigungen ausgesetzten Chemiker! —, weiterhin die Gasschutzmittel und die chemischen Kampfstoffe behandeln, die im Zeichen der Luftschutzbestrebungen in den Gesichtskreis des Gasanalytikers gerückt sind.

Die inhaltlich reichhaltige und vielseitige Monographie kann allen Fachgenossen bestens empfohlen werden. H. Menzel (Dresden).

Praktikum der gewerblichen Chemie. Von Prof. Dr. Max Hessenland. 294 Seiten, mit 51 Abb. 1. Teil: Anorganische Chemie; 2. Teil: Organische Chemie. (München und Berlin 1938, Verlag J. F. Lehmann.) Preis geb. RM 16.—, jeder Teil für sich kartoniert RM 8.—.

Das vorliegende Werk ist vielseitig. Es bringt sehr zahlreiche erprobte Vorschriften für die Herstellung von technisch wichtigen Präparaten und die Untersuchung von chemischen und pharmazeutischen Handelsprodukten. Außerdem enthält das Buch aber noch die Beschreibung all der Versuche, die im chemischen Unterricht der Schulen, der Hochschulen und im Anfänger-Praktikum gang und gäbe sind. Dadurch bekommt das Buch einen Umfang, der seiner Verbreitung nicht eben förderlich sein dürfte. Es ist schade, daß sich der Verf. nicht auf die erstgenannten Aufgaben beschränkt hat, obwohl er im Vorwort selber auf die schon vorhandenen und gut eingeführten Vorschriftsbücher für Schul- und Hochschulversuche verweist. Auf Bedenken, die ich im einzelnen habe, möchte ich im Rahmen dieser Besprechung nicht eingehen, ist das Werk doch im wesentlichen klar und leicht faßlich geschrieben. Für die Durchführung mancher Versuche werden sich die nötigen Apparate nicht in allen Laboratorien vorfinden. Die Abbildungen und die ganze Ausstattung sind gut.

B. Rassow (Leipzig).

Vistra, das weiße Gold Deutschlands. Die Geschichte einer weltbewegenden Erfindung. Von Hans Dominik. 254 Seiten, mit 28 Abbildungen, zum Teil mehrfarbig auf Tafeln. (Leipzig 1936, Koehler & Amelang.) Preis in Vistra geb. RM 4.80.

Es ist auch für den Sachkundigen ungemein rei-z voll, von einem Schriftsteller technische Probleme geschildert zu lesen. Doch gibt Dominik, anscheinend unter Benutzung der Archive der I. G. Farbenindustrie AG., insbesondere des Werkes Premmnitz, nicht nur eine äußerst spannende Schilderung der Entwicklung der Zellwolle, sondern darüber hinaus auch noch eine sehr lesenswerte Geschichte der Entwicklung der Bekleidung der Menschheit überhaupt.

Zahlreiche Abbildungen, Proben und Zeichnungen vervollständigen das interessante Buch, so daß es trotz seiner Romanform verdient, auch in einer Fachzeitschrift angezeigt zu werden.

J. Reitstötter (Berlin).

Verfahrenstechnik. Beiheftreihe zur VDI.-Zeitschrift. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1938, Heft 2. 30 Seiten mit 66 Abbildungen. (Berlin 1938, VDI.-Verlag GmbH.) Preis brosch. RM 2.75 (VDI.-Mitglieder RM 2.50).

R. Winnacker versteht es, durch vereinfachte Zeichnungen dem Ingenieur jene kolloidchemischen Vorgänge leicht verständlich zu machen, welche die jetzt wirtschaftlich so wichtig gewordene Schwimmaufbereitung armer Erze ermöglichen. Auch seine Hinweise auf die Bedeutung der Grenzflächenreaktionen zwischen Kautschuk und aktivem Füllstoff, auf die Theorie der Waschwirkung der Seifen und ihr Ersatz durch synthetische Mittel usw. zeigen, „daß die dem reinen Chemiker und Physiker, wie auch dem Ingenieur oft fernliegende Betrachtung solcher Vorgänge immer mehr Eingang in unsere Technik finden muß".

Die Arten der Wasserbindung in Textilgeweben und ihre Einflüsse auf die Trocknung werden in zwei Aufsätzen von H. Leppin und R. Schulze behandelt. — Das Heft enthält noch die neuere Entwicklung der bürstenlosen Flaschenreinigung von H. Netz und der Feinbrecher von K. Meister.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

I. Das Kennliniensystem von Hoepfner-Metzger zur Ermittlung der Beziehungen zwischen Temperatur und Weichheit der bituminösen Bindemittel und zum Vergleich dieser Stoffe untereinander. II. In welcher Beziehung stehen die verschiedenen Angaben für die „Viskosität" bituminöser Stoffe zueinander? Von K. A. Hoepfner. (Heft 8 der **„Mitteilungen der Straßenbauforschungsstelle Ostpreußen an der Technischen Hochschule Danzig".**) 61 Seiten und 16 Abb. (Berlin 1938, Allgem. Ind.-Verlag Knorre & Co. K.-G.) Preis kart. RM 4.—.

Bereits vor 9 Jahren veröffentlichte Hoepfner erstmalig sein Kennliniensystem, das den Zweck hatte, Licht in das unübersichtliche Gewirr der für bituminöse Bindemittel üblichen „Viskositäts"-Angaben zu bringen. Von diesen Angaben gab es so viele und verschiedene, daß es nur einem sehr erfahrenen Praktiker möglich war, sich eine einigermaßen genaue Vorstellung vom Weichheitsgrad eines Bitumens oder

Teeres zu machen, wenn von diesem Bindemittel nur entweder die Penetration oder die Englergrade oder die Einsinkzeit einer Spindel oder einer der Erweichungspunkte usw. bekannt war. Dem beabsichtigten Zweck genügte das Kennliniensystem seiner zahlreichen Vorzüge wegen sehr vollkommen. Daß es sich trotzdem bisher nicht recht einführen konnte, hatte neben anderem vielleicht seinen Grund teilweise in der damals nötigen etwas komplizierten Darstellung, teilweise darin, daß sich anscheinend sehr wenige die Mühe machten, den Gedankengängen der Sachbearbeiter richtig zu folgen. Deshalb ist es entschieden zu begrüßen, daß Hoepfner jetzt, nachdem sich vieles vereinfacht hat, erneut eine leicht verständliche Beschreibung und klare Darstellung seines Kennliniensystems bringt und dessen zahlreiche Vorzüge schildert. Von diesen seien nur genannt: Einfache Festlegung der Kennlinie durch zwei beliebige Weichheitsbestimmungen bei verschiedener Temperatur; einfaches Ablesen jedes Weichheitsgrades in beliebiger Angabe (z. B. Tropfpunkt, Erweichungspunkte, Starrpunkt, Penetration, Auslaufzeiten usw.), wenn die Kennlinie in das Kennliniensystem richtig eingetragen ist; einwandfreie Vergleichsmöglichkeit aller Bindemittel miteinander hinsichtlich aller Zusammenhänge zwischen Temperatur und Weichheit; leichte zahlenmäßige Bestimmung der Temperaturempfindlichkeit eines Bindemittels; die Möglichkeit, die verschiedenen üblichen Weichheitsangaben durch eine einheitliche zu ersetzen usw. Am Beispiel der neuen, für DIN 1995 vorgeschlagenen Bezeichnungsweise für Straßenteere zeigt der Verfasser im zweiten Teil seines Heftes den praktischen Wert seines Kennliniensystems in klarer und überzeugender Weise. Zum Verständnis der zweifellos sehr guten Vorschläge Hoepfner's werden diese Abhandlungen sicher viel beitragen. Der allgemeineren Einführung und Verwendung des Kennliniensystems würde es allerdings dienlich sein, wenn der Verfasser in einer der angekündigten Fortsetzungen die genaue Lage der Strateko- und Penetrationskurven zahlenmäßig angeben würde oder das vorgezeichnete Kurvensystem, in das die Kennlinien einzutragen sind, in den Handel brächte (etwa ähnlich den Stellwaag'schen Normentafeln). W. Riedel (Dresden).

Holzprobleme der Gegenwart. Bericht über die Fachsitzungen der Holztagung 1936. Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein deutscher Ingenieure und Deutschen Forstverein, Heft 17. 155 Seiten mit 56 Abbildungen. (Berlin 1937, VDI-Verlag.) Preis RM 4.80.

Das Heft gibt eine Reihe von Vorträgen wieder, die von Holzeigenschaften, Holzvergasung, Sperrholz und Holzschutz handeln. Im einzelnen kann auf den Inhalt nicht eingegangen werden. Hervorzuheben ist, daß es durchweg experimentell tätige Fachleute sind, die hier über Fortschritte in ihrem Arbeitsgebiet Bericht erstatten. Den Chemiker gehen besonders die Vorträge an „Ergebnisse der Versuchsfahrt mit heimischen Treibstoffen für den Holzgasbetrieb", „Holzgas in Kraftmaschinen", „Der Holzbock und seine Bekämpfung", „Untersuchungen über die Brennbarkeit von Grubenholz", „Untersuchungen über das Verhalten von Holzstücken und belasteten Holzbalken im Feuer (ohne und mit Schutzbehandlung gegen Entflammung)" und „Beurteilung der Prüfverfahren zur Messung der Widerstandsfähigkeit von Holz im Feuer". Außerdem sieht er in den „Zeitfragen zur Entwicklung des deutschen Sperrholzes", daß die von ihm erzeugten neuen Kunststoffe (Harze und Leime) sich mit dem naturgewachsenen Holz — wörtlich und bildlich — aufs beste vereinigen lassen. Die Ergebnisse haben eine ganz unmittelbare Bedeutung für unsere mehr als je auf heimische Rohstoffe angewiesene Wirtschaft.

H. Wienhaus (Tharandt).

Dauerfestigkeit von Holzverbindungen. Versuche mit Holzverbindungen bei stufenweise gesteigerter Belastung und bei oftmals wiederholter Belastung. Von Prof. Dr. Otto Graf beim VDI. und Deutschen Forstverein. (Mitt. des Fachausschußes für Holzfragen.) Heft 22. 58 Seiten mit 75 Abb. und 2 Tafeln. (Berlin 1938, VDI.-Verlag.) Preis RM 3.—.

Wie auf so vielen anderen Gebieten der Technik versucht man auch auf dem Gebiet der Tragfähigkeit der Holzverbindungen durch kurzdauernde Versuche Aufschluß darüber zu erlangen, wie sich diese Verbindungen bei der natürlichen Dauerbelastung bewähren. Die Versuche des Instituts für die Materialprüfung des Bauwesens in Stuttgart bringen hierfür und besonders für die im Titel genannten Belastungsarten wertvolle Aufschlüsse.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Fortschrittliche Sprengtechnik. Von Dr. Alfred Stettbacher. 30 Seiten. (Berlin-Wilmersdorf 1937, Verlag Wilhelm Pansegrau.) Preis RM 4.40.

Wie der Verfasser des bekannten Lehrbuches „Die Schieß- und Sprengstoffe" im Begleitwort der vorliegenden Broschüre ausführt, soll diese gleich den früher erschienenen „Sprengstoff-Studien" die neuzeitlichen Aufgaben des Brisanzwesens darlegen, Handhabung und Anwendung einiger Sprengstoffe sowie den Weg zu ihrer Bereitung lehren und Aufklärung darüber bringen, daß „Verdunkelungsberichte zum Schutze sogenannter Privatinteressen" überlebt und für den Unternehmungsgeist im Sprengstoffwesen hemmend und schädlich sind. Der Verfasser bemüht sich deshalb durch klare, kontrollierbare Arbeitsgänge und fertige Vorschläge aufklärend und anregend zu wirken. Die Schrift umfaßt 4 Abschnitte:

I. Nitroguanidin; II. Bleitrinitroresorzinat; III. Unverwüstliche Augenblickszünder für Minen und Tankabwehr; IV. Zündart und Brisanzwirkung, insbesondere bei Minenladungen; die einzeln als Aufsätze in der Zeitschrift „Nitrozellulose" 1937 erschienen und eine textliche Erweiterung und Ergänzung erfuhren.

Im ersten Abschnitt wird die Bedeutung der Guanidinverbindungen für die Rüstungsindustrie aufgewiesen, da sie, bei gleicher Wirkung wie das Trinitrotoluol, synthetisch mehr (Guanammon) oder minder (Nitroguanidin) leicht zugänglich sind. Nach Diskussion verschiedener Synthesen des Nitroguanidins beschreibt der Verfasser ein auf den Vorschlägen von Marqueyrol und Loriette beruhendes abgeändertes Verfahren, das von Dizyandimid (Zyanguanidin) ausgeht und über Guanidinsulfat und dessen Nitrierung zu Nitroguanidin führt. An Hand eines Wärmetestdiagramms lehnt der Verfasser die Verwendung des Nitroguanidins als Stabilisator für Ammonsalpeterhaltiges Schwarzpulver ab, ebenso wie Nitroguanidin wegen seiner Sauerstoffunterbilanz nicht als Sprengstoff angesprochen werden kann, was durch Bildmaterial belegt wird. Es besitzt aber, seiner elementar synthetischen Herstellung wegen, als Pulverbestandteil Bedeutung.

Im zweiten Abschnitt behandelt Verfasser die

Frage der Verdrängung des Knallquecksilbers durch andere Initiale. Er zeigt, daß weder die Wöhler'sche verstärkte Sprengkapsel, die $^3/_4$ des Fulminats durch Pikrinsäure oder Trinitrotoluol ersetzte, noch der rostfreie Ziegler'sche Satz in Perkussions-Zündhütchen, noch das Bleiazid, wegen seiner Nebenbestandteile (basisches Karbonat und basisches Azid) im Stande waren, das Knallquecksilber zuverdrängen, sondern im Gegenteil eine Knallquecksilberschicht zu oberst aufgepreßt erhalten mußten, um zuverlässig zu zünden. Erst das Bleitrinitroresorzinat (Bleitrizinat) erwies sich als ein so guter Sensibilisator für Bleiazid, daß diese beiden im Gemisch seit 1925 die Grundlage aller knallquecksilberfreien Sprengkapseln bilden, und das Bleitrinitroresorzinat mit wenigen Prozent Tetrazen auch als Hauptfüllmittel für Perkussions-Zündhütchen (Sinoxid-Sätze) mit Erfolg Verwendung findet und nach dem Verfasser der Schrift berufen ist, eine neue Epoche in der Geschichte der Patronenzündung einzuleiten. Auch hier wieder werden zuerst genaue Vorschriften zur Herstellung, Reinigung und Umkristallisation des Stoffe gegeben und seine Eigenschaften beschrieben. Das Ausgangsmaterial Resorzin wird über Resorzin-4-6-disulfosäure zu dem stark sauren Trinitroresorzin nitriert. Von diesem Zwischenkörper wird an Hand von Bildmaterial im Vergleich mit Pikrinsäure nachgewiesen, daß er ein sehr brisanter, schnell detonierender Sprengstoff ist, der als farbloses 1,3-Dioxy-2,4,6-trinitrobenzol aufgefaßt werden muß, da der Verfasser auch seine rote chinoide Form herstellte. Das Bleisalz kann aus dieser Säure nicht direkt, sondern nur über das Alkali- oder Erdalkalitrizinat gewonnen werden. Es erweist sich als sehr unlöslich, leider aber auch als hygroskopisch, so daß der Verfasser zu dem Schluß kommt, daß das Bleitrizinat sich alles in allem schlechter verhält als Knallquecksilber und Bleiazid. Bezüglich seiner Entflammbarkeit liegt es zwischen Knallquecksilber und Bleiazid. An Hand von guten Reproduktionen zeigt der Verfasser, daß die Auslösungsgeschwindigkeit beim Bleitrizinat zwar geringer ist als beim Bleiazid, daß es aber mit wenig Bleiazid sensibilisierbar ist. Infolge seines milden Detonationsanstiegs ist es besonders als Füllung von Patronenzündhütchen geeignet, vor allem, da die Erosion der Gewehrläufe bei den Sinoxidsätzen geringer ist, als bei Fulminat und Azid.

Im dritten Abschnitt beschäftigt sich der Verfasser hauptsächlich mit Zündsätzen für Bodenminen zur Tankabwehr. Er gibt den chemischen Zündsätzen vor mechanisch oder elektrisch betätigten den Vorzug und empfiehlt die bekannten Mischungen von rotem Phosphor mit $KClO_3$ oder NH_4ClO_4 oder beiden zusammen, die getrennt in ein Röhrchen gebracht, abgeschmolzen und dann durch Schütteln gemischt werden sollen. Nach den Erfahrungen des Unterzeichneten ist das Verhalten dieser Mischungen höchst unberechenbar und keineswegs so harmlos, wie der Verfasser dieser Schrift es darstellt, da der rote Phosphor häufig noch Spuren weißen Phosphors enthält, die sofort zur Entzündung führen. Interessant sind aber die allgemeinen Ausführungen über Bekämpfung von Kampfwagen mit Bodenminen im Vergleich zur Bekämpfung mit Artillerie über Größe, Umfang und Gestalt der Ladungen, die Verwendung von hochbrisanten Sprengstoffen wie Pentrinit, die Kaschierung der Minen und die Einrichtungen ihrer selektiven Zündung, so daß sie nicht gegen drahtlos gelenkte Minen-Säuberungswagen wohl aber gegen Kampfwagen scharf werden.

Im vierten Abschnitt wird das Problem der vorauseilenden und kumulativen Zündung zur Explosionssteigerung einer Ladung erörtert und gezeigt, daß gerade die bisher wenig beachtete kumulative Zündung in besonderen Fällen zu erhöhter Wirkung führt. Die Ergebnisse der einzelnen Zündarten sind hier aus sehr demonstrativen Bildern zu ersehen, die die theoretischen Erörterungen anschaulich unterstützen.

Der Abschnitt IV und die Schrift schließen mit einem Kapitel über Anwendung der Gegenlauf-Zündung (Kumulationszündung), die der Verfasser sowohl für See- und Landminen, sowie zur Zerstörung starkwandiger Blindgänger empfiehlt. Unabhängig von der Detonationsgeschwindigkeit des Sprengstoffes führt diese Zündung in allen Fällen zu einer Brisanzsteigerung, die zur Tankabwehr sehr erwünscht ist. Es folgen dann Erörterungen über Gestalt und Art der Ladung, die Verteilung der Detonatoren, sowie Bilder über Versuche der zweiten Züricher Brinsanzdemonstration vom 27. II. 1937. Auch diese Schrift ist mit der vom Lehrbuch her bekannten schwungvollen Rhetorik abgefaßt, wobei der Verfasser manchmal recht bissig wird und gelegentlich auch wieder zur epischen Breite ausschweift. Die im Beiwort gesetzten Ziele sind aber völlig erreicht, so daß dieser anregenden Schrift weite Verbreitung zu wünschen ist. A. Simon (Dresden).

Patent-Teil.

Zur Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik.

Von H. Socher (München). (Eingegangen am 18. März 1938.)

(Mitgeteilt aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Otto Perutz Trockenplattenfabrik München G. m. b. H.).

Auch heute noch besteht eines der Hauptziele der photographischen Emulsionstechnik darin, die Empfindlichkeit der Halogensilberschichten zu steigern. Die Untersuchungen von Sheppard und seinen Mitarbeitern über die Rolle der Schwefelsensibilisatoren bei der Reifung hatten seinerzeit die einschlägigen Arbeiten in eine mehr chemisch betonte Richtung geführt. Dies zeigte sich in der Patentliteratur insofern, als eine ausgedehnte Reihe von Schutzrechten über die chemische Behandlung von Gelatine, über Emulsionszusätze und über die Herstellung und Verwendung von empfindlichkeitsverbessernden Zusätzen

zur Emuslion erteilt wurde. Vergleicht man damit die Entwicklung der letzten Jahre, so bemerkt man, daß die Zahl der Patente, welche derartige Gedanken verfolgen, im Abnehmen begriffen ist. Demgegenüber hat man begonnen, sich wieder mehr für die kolloidchemisch wichtigen Fragen, nämlich die Auffindung und Einhaltung geeigneter Mischungs- und Reifungsbedingungen zu interessieren.

Es mag dies damit zusammenhängen, daß eine Empfindlichkeitssteigerung schlechthin heutzutage nicht so bedeutungsvoll erscheint wie eine Verbesserung der Empfindlichkeit besonders bei feinkörnigen Emulsionen, an welche auf dem Gebiete der Kleinbildphotographie ständig steigende Anforderungen gestellt werden.

Es ist allerdings nicht anzunehmen, daß die Versuche zur Isolierung von emulsionsverbessernden Stoffen oder Stoffgemischen aus der Gelatine selbst oder aus Rohstoffen zur Gelatineherstellung abgeschlossen sind. Dies zeigen auch neuere Patente.

Nach der Schweizer Patentschrift Nr. 186865 werden einer an sich wenig brauchbaren Gelatine wasserlösliche Abbauprodukte von Gerüsteiweißstoffen zugesetzt, die etwa nach folgendem Verfahren zu gewinnen sind: man löst z. B. Keratin in ammoniakalischer Kupferoxydlösung und fällt es durch Zusatz von Säuren wieder aus. Nach gründlichem Auswaschen wird die Fällung in einer gepufferten alkalischen Lösung mit Hilfe eines Pankreaspräparates der Proteolyse[1]) unterworfen. Die Fällung geht auf diese Weise in Lösung; diese wird in passend abgestimmten Mengenverhältnissen zur Emulsion gegeben. Zuvor ist es unter Umständen nötig, vorhandene schleierverursachende Beimengungen mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Die Wirkung dieses Zusatzes soll derjenigen der natürlichen Hemmungskörper gleichen. Dies ist verständlich, da die proteolytisch gewonnene Lösung reich an Zystin ist, welches als stark reifungshemmend bekannt ist.

Das Schweizer Patent Nr. 186866 befaßt sich mit der Zugabe von Quecksilbereiweißverbindungen zur Emulsion. Diese Verbindungen lassen sich aus inerter, hemmungskörperreicher Gelatine, aus Abbauprodukten von Gelatine, aus Ei- und Blutalbumin, Kasein, Globulinen, Muzinen oder wasserlöslichen Keratosen gewinnen. Diese Stoffe werden mit einer Lösung von Merkurichlorid in Natriumsulfit versetzt. Der Zusatz wird so bemessen, daß das Quecksilber vollständig von dem benutzten organischen Material aufgenommen wird. Die Emulsionen mit Quecksilbereiweißverbindungen sollen besser schleierfrei, haltbarer und kontrastreicher sein als andere. Schädliche Einflüsse auf die Empfindlichkeit sind deswegen gering, weil die Merkuriionenkonzentration infolge der Bindung des Quecksilbers an das Eiweiß sicher sehr gering ist.

Eine Übergangsstellung zwischen chemischem und kolloidchemischem Aufgabenkreis nimmt das DRP. 635605 ein. In diesem Patent wird vorgeschlagen zur Halogenionenregulierung in photographischen Präparaten Jodoniumsalze, z. B. Diphenyljodoniumnitrat, zuzugeben, welche relativ schwer lösliche Bromide und Jodide bilden. Im DRP. 649634 sind Halogensubstitutionsprodukte des Diphenyljodoniumhydroxyds und in dem DRP. 645035 Stoffe, aus denen sich leicht Jodoniumverbindungen bilden, als ebenso gut verwendbar beschrieben. Die Halogenionenkonzentration ist in allen Phasen des Emulsionierungsprozesses von größter Bedeutung. Kornwachstum, Reifungsgeschwindigkeit und Stabilität der Emulsion beim Lagern werden in erster Linie davon beeinflußt. Bei der Reifung kann man durch Zusatz z. B. von Diphenyljodoniumnitrat verhindern, daß die Bromionenkonzentration auf zu hohe Werte ansteigt; wässert man Emulsionsnudeln, welche neben dem Bromsilber ein ebenfalls noch schwerlösliches Bromid enthalten, so wird verhindert, daß die Nudeln in den Randschichten zu stark an Bromionen verarmen, bevor die inneren Partien genügend viel andere lösliche Salze abgegeben haben. Verwendet man wieim DRP. 635605 angegeben bei der Fällung des lichtempfindlichen Halogensilbers kolloides, in Gelatine verteiltes Jodoniumhalogenid, dann bleibt die Bromionenkonzentration dem Löslichkeitsprodukt der betreffenden Verbindung entsprechend niedrig. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes läßt sich berechnen, daß die Silberionenkonzentration sehr bald die Halogenionenkonzentration übersteigt, so daß der Niederschlag nicht als Halogenkörper, sondern als Silberkörper erhalten wird.

Von den neueren Verfahren, welche auf Erzielung eines feinkörnigen Halogensilberniederschlags bei hoher Empfindlichkeit hinzielen, ist besonders dasjenige von B. Claus zu erwähnen. Es ist zwar nicht bekannt, daß die Arbeitsweise von Claus in der fabrikmäßigen Herstellung von photographischen Emulsionen große Bedeutung erlangt hätte, aber sie scheint nach den Angaben der Literatur noch nicht so nach allen Seiten hin untersucht zu sein, daß man sie als bedeutungslos übergehen könnte.

Claus setzt photographische Emulsionen der Einwirkung hochfrequenter mechanischer Schwingungen (Ultraschallschwingungen) (Franz. P. 752847, Brit. P. 417453, deutsche Patentanmeldung C. 46235; diese hat nicht zum Patent geführt) oder hochfrequenten elektrischen Wechselfeldern (DRP. 613512) aus. Die Ultraschallschwingungen sollen hier zunächst besprochen werden.

Die Einwirkung der hochfrequenten Schwingungen kann während der Fällung des Halogensilbers, während der ersten Reifung oder während der Nachdigestion von statten gehen (Ultraschallschwingungen als Peptisationsmittel s. u.). Nach dem Franz. P. 803064 soll ein Zusatz von kolloidem Silber oder von Glasperlen die Wirkung der hochfrequenten mechanischen Schwingungen verstärken.

Zur Erzeugung solcher Schwingungen dient ein Piezoquarz, welcher in den Schwingungskreis eines Kurzwellensenders eingebaut ist. Durch Variation der Kapazität oder Selbstinduktion des Schwingungskreises lassen sich die Schwingungen über einen sehr großen Frequenzbereich variieren. Nach Angaben aus den obigen Patenten sind für die Behandlung photographischer Emulsionen Frequenzen zwischen 10 und 10^7 Hertz brauchbar. Die Einwirkungsdauer ist gering: in einem Beispiel sind etwa 15 Minuten genannt. Im Verhältnis zu Versuchen anderer Autoren, welche die Schallschwingungen nur minuten- bzw. sekundenlang zur Einwirkung brachten, erscheint dies verhältnismäßig lang. Die Übertragung der Schwingungen auf die Emulsion geschieht in der Weise, daß der schwingende Quarz in ein Ölbad eingebaut wird, in welches Gefäße mit Emulsion eingesetzt werden können.

[1]) Ein ähnliches Verfahren ist bereits im DRP. 464450 beschrieben.

Die Wirkung einer Behandlung mit Ultraschallwellen soll darin bestehen, daß die Bildung von Klumpen aus Halogensilberkristallen verhindert wird, bzw. daß vorhandene Klumpen zerteilt werden. Im Zusammenhang damit neigen in dieser Weise behandelte Emulsionen weniger zu sog. „Flockschleier". Auf Grund dieser Tatsache sollen sich besonders halogensilberreiche Schichten herstellen lassen. Die Emulsionen können länger gereift werden und ergeben dabei eine höhere Empfindlichkeit als gewöhnliche Emulsionen gleicher Korngröße. Die günstigen Ergebnisse der Reifung werden damit in Verbindung gebracht, daß unter dem Einfluß von Ultraschallwellen eine lokal wesentlich gleichmäßigere Zufuhr von Energie stattfindet, als etwa beim Erwärmen größerer Gefäße von außen her.

Die Anwendung von Ultraschallwellen als Dispergierungsmittel ist jüngeren Datums. So sind z. B. von Wood und Loomis [Philos. Mag. **4**, 417 (1927)] Emulsionen von Öl und Quecksilber in Wasser hergestellt werden und von Sata (Kolloid-Z. **81**, 182, 1937) Suspensionen von Blutkohle in Äther. Ein System von ähnlich kompliziertem Aufbau wie die photographischen Emulsionen wurde bisher nicht ausführlich untersucht.

Was den Zerteilungsvorgang selbst anbelangt, so ist es verständlich, wenn bei geeigneter Frequenz der Schwingungen klumpige Aggregate zerfallen. Offenbar vermögen die kleineren Teilchen, aus denen der Klumpen besteht, den vom umgebenden Medium ausgeführten Schwingungen zu folgen, die großen Klumpen insgesamt aber nicht. Die Kräfte, welche die Klumpen zusammenhalten, sind, verglichen mit den Gitterkräften der Elementarkriställchen im einzelnen Halogensilberkorn, gering zu veranschlagen. Daher genügt die im Ultraschallfeld zugeführte Energie, um die Klumpen zu zerteilen; ob aber die Halogensilberkörner selbst zerkleinert werden oder beim Fällen unter hochfrequenten mechanischen Schwingungen von vornherein kleiner bleiben, ist bisher nicht klar erwiesen.

Bei der Absorption von Schallwellen in der Emulsion wird ein Teil der eingestrahlten Energie in Wärme umgewandelt. Infolgedessen steigt die Temperatur an. W. T. Richards und Loomis berichteten (J. Amer. chem. Soc. **49**, 3086, 1927), daß es aus diesem Grunde unmöglich sei, die durchstrahlte Flüssigkeit auf konstanter Temperatur zu halten. Auch eine genaue Temperatureinstellung erwies sich als schwer durchführbar. Mit einem eingetauchten Thermometer konnten sogar im Rhythmus von Wellenberg und Wellental der verwendeten Schwingung periodisch wechselnde Stellen höherer und niederer Temperatur ermittelt werden. Im Hinblick hierauf ist auch bei photographischen Emulsionen im Ultraschallfeld keine ideal gleichmäßige Reifung zu erwarten. Es ist außerdem verständlich, wenn im Franz. P. 803064 die Einwirkung hochfrequenter Schwingungen bei gleichzeitiger Abkühlung empfohlen wird. Bei dieser Arbeitsweise liegt die Reiftemperatur angeblich unterhalb derjenigen, welche man zur normalen Reifung benötigt.

Eine intensive, gleichmäßige und von Konvektion freie Erwärmung einer Emulsion läßt sich während der Reifung erzielen, wenn man nicht hochfrequente mechanische Schwingungen, sondern elektrische Wechselfelder zur Einwirkung bringt (DRP. 613512). Dies ist von Wert, insofern als man dabei auch an den Gefäßwandungen keine den Durchschnitt übersteigenden Temperaturen bekommt. Die an der Wand befindlichen Teile der Emulsion können daher auch nicht stärker reifen als die Teile im Inneren des Gefäßes.

Eine besonders große Bedeutung wird den Ultraschallwellen bei der Herstellung von sog. Peptisationsemulsionen zugeschrieben (DRP. 626406). Seit den grundlegenden Arbeiten von Lüppo-Cramer versteht man unter Peptisationsemulisonen solche, bei denen das Halogensilber zunächst ohne Gegenwart eines Schutzkolloides oder nur in Anwesenheit von sehr wenig Schutzkolloid gefällt wird. Nach dem Fällen kann der Niederschlag bis zu einem gewissen Grade ausgewaschen werden. Versetzt man ihn darnach mit einer passenden Menge von Ammoniak, Bromkaliumlösung oder ähnlichen Zerteilung fördernden Stoffen und gibt Gelatinelösung hinzu, dann zerteilt er sich beim Schütteln oder Rühren und bildet eine Suspension mit ähnlichen Eigenschaften wie eine normal angesetzte photographische Emulsion. Der Zerteilungsprozeß selbst wird durch Ultraschallwellen gefördert.

Die photographischen Vorzüge in solcher Weise gewonnener Emulsionen sind die gleichen wie oben angeführt. Allgemein sagt man diesen, ebenso wie auch gewöhnlichen Peptisationsemulsionen, welche mündlichen Mitteilungen zufolge auch in der Praxis eine gewisse Rolle spielen sollen, eine für ihre Feinkörnigkeit besonders hohe Empfindlichkeit nach. Von Vorteil ist, daß der Suspendierungsprozeß bei niedrigerer Temperatur vor sich gehen kann als gewöhnlich. Es ist übrigens auch bei diesem Verfahren wahrscheinlich, daß die Korngröße der entstehenden Emulsionen wesentlich davon abhängt, unter welchen Bedingungen der Niederschlag gefällt wird. Selbst bei Emulsionen von Quecksilber in Wasser, welche mit Hilfe von Ultraschallwellen hergestellt worden sind, ist von H. Bull und K. Söllner (Kolloid-Z. **60**, 263, 1932) beobachtet worden, daß die hochfrequenten Schwingungen die Teilchengröße der fertigen Emulsion nicht mehr verändern. Auch bei B. Claus gelingt die Peptisation nur, solange die sicherlich kristallinen — wenn auch nicht in idealem Sinne — Elementarteilchen der bindemittelfreien Fällung noch eine „gel"-artige Grenzschicht aufweisen. Ebensowenig wie bei Quecksilbertröpfchen dürfte eine Sprengung dieser Elementarteilchen eintreten; diese Teilchen sind es offenbar, welche man als „Korn" in der fertigen Emulsion erkennt.

Ein ausdrücklicher Hinweis darauf, daß die Peptisation mit Hilfe von Ultraschallwellen den „gel"-artigen Zustand der Fällung zur Voraussetzung hat, ist in den Angaben des DRP. 655190 zu erblicken. Es wird dort empfohlen, zum Auswaschen der Fällung schutzkolloidhaltiges Wasser zu verwenden, also z. B. wässerige Lösungen von Gelatine mit einem Gehalt von 3 Promille bis 3 Proz. Dies bewegt sich in der gleichen Richtung wie die älteren Erfahrungen Lüppo-Cramer's.

Umfassende Einzelheiten über den Peptisationsprozeß selbst sind nicht bekannt. Nach den Erfahrungen, die von H. Freundlich, Rogowski, Söllner, Bull, Sata, Watanabe u. a. an einfacheren Systemen gemacht worden sind, kann speziell für photographische Emulsionen nicht gesagt werden, welche besonderen Umstände einer Anwendung von Ultraschallwellen förderlich sind und welche nicht.

Nach Darlegungen von Dangers (Z. Physik **97**, 34, 1935) ist es bei Anwendung von Ultraschall zur Peptisation möglich, den bindemittelfrei gefällten Niederschlag vor der Zerteilung im Bindemittel chemisch zu behandeln. Durch ganz kurzes Baden in einer verdünnten Ammoniak- oder Sodalösung läßt sich z. B. die Empfindlichkeit steigern. Dieses Baden darf nur Sekunden dauern. Je höher die Ammoniakkonzentration gewählt wird, desto höher muß der Bromionenüberschuß beim Fällen des Niederschlages sein. Neben einem schwachen Anätzen der Oberfläche wirkt also eine mäßige Adsorption von Hydroxylionen günstig. Neben der Ammoniaksensibilisierung läßt sich ein bindemittelfrei gefällter Niederschlag auch optisch, z. B. mit verdünnter Erythrosinlösung sensibilisieren. Die Farbstoffadsorption ist dabei stärker als in Gegenwart von Gelatine. Außerdem ist die Einwirkung reduktionskeimbildender chemischer Sensibilisatoren erwähnt.

Die Beziehungen der neuen Arbeitsweise von Claus zu den bisher gebräuchlichen Verfahren der Emulsionierung, insbesondere zur Wirkung des Reifens bedürfen noch einer kurzen Betrachtung. Soweit die veröffentlichten Unterlagen reichen, sind die Emulsionen von Claus und Mitarbeitern nach keineswegs ungebräuchlichen Rezepten angesetzt und stets einer Reifung unterzogen worden. Der Verlauf und die Ergebnisse weichen auch bei den von Dangers näher untersuchten Fällen nicht von bekannten Erfahrungen ab. So sind z. B. die oben angeführten Versuche über die Ammoniakbehandlung und Sensibilisierung bindemittelfrei gefällter Emulsionen so zu verstehen, daß jeder Ansatz nach der Peptisation in Gelatine bis zum Optimum thermisch gereift wurde. An verschiedenen Stellen wird erwähnt, die Nachreifung sei in ammoniakalischer Lösung vorgenommen worden, womit natürlich ein Kornwachstum verbunden gewesen sein muß. Wie sich hierbei Emulsionen ohne und mit Ultraschallwellenbehandlung im Vergleich zueinander verhalten, ist nicht gesagt. Es bleibt für den Fachmann letzten Endes die Frage offen, ob nicht überhaupt mit einem geeigneten Rezept, mit der gleichen Gelatine und unter passenden Bedingungen eine Emulsion von gleicher Feinkörnigkeit und Empfindlichkeit zu erzielen gewesen wäre wie mit zusätzlicher Ultraschallbehandlung. So ist mit Sicherheit die Anwendung von hochfrequenten Schwingungen zunächst nur für Zwecke der Peptisation als eine wertvolle Bereicherung unserer Technik zu betrachten.

Ein weiteres Patent von Claus (Belg. P. 414540; s. a. Randolph, Z. Physik **103**, 414, 1936) belehrt ebenfalls, daß mit der Ultraschallbehandlung für die praktische Brauchbarkeit von Peptisationsemulsionen nicht alles getan ist. In diesem Patent werden besondere Maßnahmen für die Reifung angegeben. Diese bestehen darin, daß zu der mit Ammoniak reifenden Mischung portionsweise neue Anteile bindemittelfrei gefällten Halogensilbers zugegeben werden, um das Kornwachstum besonders zu begünstigen. Gleichzeitig steigt infolge chemischer Reifung auch die Empfindlichkeit an. Das Ausmaß des Kornwachstums hängt nach Versuchen von Randolph davon ab, wieviel Portionen ungereiften Halogensilbers zugesetzt werden und welche Zeitabstände zwischen den einzelnen Zusätzen liegen. Die bei gleicher Reifdauer erzielte Korngröße strebt für eine bestimmte Zahl von Unterteilungen des Zusatzes einem Grenzwert zu, welcher um so höher liegt, je höher die Bromionenkonzentration ist. Bemerkenswert ist das Ergebnis, daß auf diese Weise Peptisationsemulsionen auf eine Empfindlichkeit gebracht werden können, welche der von hochempfindlichen Handelsemulsionen gleich kommt. Das von Claus beschriebene Verfahren der „partiellen Reifung" erinnert im Prinzip an die Arbeitsweise des Schweizer Patentes 165523, welches vom Erfinder M. Schmidt selbst als „kontinuierlich-partielle Reifung" bezeichnet worden ist (vgl. z. B. Photogr. Korresp. **73**, 147, 1937). Schmidt geht bei seiner Methode den umgekehrten Weg, indem er einer reifenden Emulsion kontinuierlich bestimmte Anteile entzieht, welche bei niedrigerer Temperatur gehalten werden, bis der letzte Anteil ausgereift und mit der Gesamtmenge vereinigt ist. Praktisch wird das in der Weise durchgeführt, daß neben dem eigentlichen Reifungsgefäß ein zweites mit Zusatzgelatinelösung von niedrigerer Temperatur gehalten wird, in welches man aus dem ersten Gefäß ununterbrochen Emulsion auslaufen läßt, bis die Gesamtmenge in das zweite Gefäß übergegangen ist.

Reifungsverfahren der eben beschriebenen Art müssen eine besondere Wirkung auf die Korngrößenverteilung sowie auf die Empfindlichkeitsverteilung und damit auf die Schwärzungskurve ausüben. Da insbesondere Schmidt diese Art zu reifen auf die Nachdigestion anwendet, erhält er als „parabelförmig" bezeichnete Schwärzungskurven mit einem steileren unteren und einem flacher abbiegenden oberen Teil. Umgekehrt wird man erwarten dürfen, daß dieses Verfahren, auf die erste Reifung angewandt, Schwärzungskurven liefert, welche der X-Achse ihre konvexe Seite zukehren. Die kontinuierlich partielle Reifung ist im Pinzip eine Übertragung der beim Mischen seit langem bekannten Arbeitsweise, bei welcher die Silbersalzlösung in mehrere Portionen unterteilt zum Bromid gegeben wird. Schmidt verspricht sich von Emulsionen mit „parabelähnlichen" Kurven besondere Vorzüge hinsichtlich der Helligkeitswiedergabe. Auf die hiermit im Zusammenhang stehenden Fragen kann jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Es mag verwunderlich erscheinen, daß in einem verhältnismäßig langen Zeitraum auf dem praktisch so überaus wichtigen Gebiet der photographischen Emulsionstechnik so wenig Patente genommen worden sind. Da aber gerade die kolloidchemisch interessanten Maßnahmen bei der Emulsionsherstellung den Kern dessen ausmachen, was jede Herstellerfirma als ihr besonderes Geheimnis hütet, so darf man keinesfalls erwarten, daß die Patentliteratur allein ein erschöpfendes Bild von den Fortschritten auf diesem Gebiete geben kann. Vielmehr ist hierzu immer nötig, die Eigenschaften der im Handel befindlichen lichtempfindlichen Schichten zur Beurteilung des Fortschrittes mit heranzuziehen, wodurch freilich auch nur beschränkte und niemals unmittelbare Aufklärung gewonnen werden kann.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 II.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

September 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juli-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch T. E. Neesby und H. Erbring:

Lammé-Vincent, Albert, Zürich 8, Dufourstr. 45.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Ciostan, Dr. Viorica, Turun-Severin, Rumänien, Str. Calomfirescu 147.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. H. Fink, Prof. für Technologie der Gärungsgewerbe, Berlin, wurde von der Stockholmer Chemischen-Gesellschaft die Scheele-Medaille für bio chemische Forschung verliehen.

Dr. phil. habil. A. Lüttringhaus wurde die Dozentur für organische Chemie an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Berlin verliehen.

Dr. phil. habil. Th. Boehm, Dozent der Pharmazeutischen Chemie in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Berlin, wurde die Dienstbezeichnung nichtbeamteter a. o. Professor zuteil.

Hannover. Dr. H. Jebsen-Marwedel, Gelsenkirchen, Leiter des Laboratoriums der Deutschen Libby-Owen-Gesellschaft, hat mit einer Arbeit über „Glastechnische Fabrikationsfehler" an der Technischen Hochschule Hannover den Dr. phil. habil. erworben.

Leipzig. Dr. H. Stobbe, Leipzig, emer. o. Honorarprof. für organische Chemie, Schriftleiter des Poggendorff'schen Biograph.-Literar. Handwörterbuchs für Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie und verwandte Wissengebiete, Mitarbeiter am Handwörterbuch der Naturwissenschaften, ist am 3. August im Alter von 78 Jahren gestorben.

Naturforscher- und Aerzte-Versammlung 1938, 18.—21. September 1938 in Stuttgart.

Aus dem Tagungsplan:

18. September. Deutsche Chemische Gesellschaft.

K. W. F. Kohlrausch, Graz: Raman-Effekt und organische Chemie. — R. Fricke, Stuttgart: Aktive Zustände der festen Materie und ihre Bedeutung für die anorganische Chemie. — K. Clusius, München: Isotope, ihre Trennung und Verwendung in der Forschung (mit einem Versuch).

20. September. Kombinierte Sitzung physikalische, chemische und mineralogische Abteilungen.

Thema: Metalle und Legierungen und ihre technische Anwendung.

Köster, Stuttgart: Einleitung. — Laves, Göttingen: Kristallographie der Legierungen. — Gerlach, München: Metallforschung und Physik. —

Fortsetzung umstehend.

Masing, Göttingen: Metalle und Legierungen als chemische Systeme. Ihre technische Anwendung.

21. September. Naturwissenschaftliche Hauptgruppe.

Thema: Erkenntnisgewinne durch Fortschritte der Apparatur und Methoden.

Es sprechen: Kienle, Göttingen, als Astronom. — Mattauch, Wien, als Physiker (mit Versuchen). — E. Ruska, Berlin: Das Elektronenmikroskop als Fortsetzung des Lichtmikroskops. — Bodenstein, Berlin, als Chemiker. — Rein, Göttingen, als Mediziner.

II. Allgemeine Sitzung. Hauptthema: Riesenmoleküle.

Grimm, Ludwigshafen: Anorganische Riesenmoleküle. — Freudenberg, Heidelberg: Organische Riesenmoleküle. — Rondoni, Mailand: Das Problem der Proteinsynthese im physiologischen und pathologischen Leben. — Weber, Münster: Muskeleiweißkörper und Eigenschaften des Muskels.

Abendvortrag.

Debye, Berlin-Dahlem: Vom Molekül zum Atomkern.

Abteilung: Angewandte und technische Chemie.

Birk, Tübingen: Über richtige und fehlerhafte Ernährung im Kindesalter. — Bruns, Königsberg: Die Bedeutung des Vitamins C für den gesunden und kranken Organismus. — Fincke, Köln: Wissenschaft, Erfahrung und Instinkt in ihrer Bedeutung für die Bewertung der Lebensmittel. — E. Merres, Berlin: Neuere Lebensmittel vom chemischen Standpunkt. — Flößner, Berlin: Neuere Lebensmittel vom ernährungsphysiologischen Standpunkt.

22.—23. September. Pharmazie, Pharmazeutische Chemie und Pharmakognosie.

Akademie für pharmazeutische Fortbildung, Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft und Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie.

H. Schmidt, Wuppertal-Elberfeld: Aus neueren Forschungen über Antimonpräparate. — K. Kindler, Hamburg: Azidität, Basizität, Löslichkeit und physiologische Wirkung. — W. Poethke, Leipzig: Die amorphen Alkaloide von Veratrum album. — B. Reichert, Berlin-Steglitz: Arzneimittelsynthetische Studien in der Atophanreihe. — F. Benzinger, Zagreb: Ziele und Bedeutung einer gemeinsamen Vorlesung für Mediziner und Pharmazeuten an der Universität. — K. Gemeinhardt, Berlin: Beiträge zur Kenntnis des Rhodangehaltes der Pflanzen. — W. Awe, Göttingen: Über den verschiedenartigen Verlauf der Dehydrierung von 9-R-desoxy-berberinsalzen und 9-R-16, 17-dihydro-desoxy-berberinsalzen mit Jod und Mercuriacetat. — Th. Sabalitschka, Berlin: Zur Desinfektion, Sterilisation und Sterilhaltung. — H. Scheermesser, Dessau: Die Notwendigkeit der Standardisierung von Bulbus Scillae und Herba Convallariae. — R. Dietzel, Erlangen: Die photochemisch-oxydative Veränderung von Codein und Codeinon. — G. Schenk, Ludwigshafen: Versuche zur Wertbestimmung der Inhaltsstoffe des Milchsaftes von Lactuca virosa. — H. Frey, Stuttgart: Die Isolierung von Rein-Azulen und seine quantitative Bestimmung in Kamillenöl auf chromatographischem und absolutcolorimetrischem Wege. — K. Winterfeld, Freiburg i. B.: Über einen herzwirksamen Stoff der nordischen Mistel. — F. Schlemmer, München: Qualitätsbeurteilung von Pfefferminzblättern durch pharmakognostische Untersuchung. — E. Bamann, Tübingen: Über phosphatatische Wirkungen von Hydrogelen. — A. Kuhn, Radebeul-Dresden: Die Alkaloidzusammensetzung der Atropa-Belladonna im Verlauf einer Vegetationsperiode. — K. Koch, München: Studien an homöopathischen Verreibungen und Verreibungsmethoden. — P. Neugebauer, Leipzig: Über Berberis aquifolium. — L. Kofler, Innsbruck: Identifizierung von Arzneimitteln unter dem Mikroskop. — W. Brandrup, Kottbus: Erfahrungen eines praktischen Apothekers mit der Prüfung und Herstellung homöopathischer Urtinkturen aus frischem Pflanzenmaterial nach dem homöopathischen Arzneibuch. — K. Rosenmund, Kiel: Über die Synthese spasmolytisch wirkender Stoffe. — K. Koch, München: Über die Bestimmung von ätherischen Ölen in Drogen. — W. Paul, Erlangen: Über den Lösungszustand arzneilich verwendeter Purinderivate.

Festsitzung der Akademie für pharmazeutische Fortbildung am 22. September.

W. Kern, Braunschweig: Neuere Untersuchungsmethoden galenischer Zubereitungen unter besonderer Berücksichtigung der Lage auf dem Arzneimittelmarkt.

Festsitzung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft am 23. September.

Kapitän C. Kircheiß, Hamburg: Walfang (mit Filmvorführung).

Festsitzung der Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie am 23. September.

O. Zekert, Wien: Eine Karlsbader Kur im Jahre 1571. — W. Dörr, Stuttgart: Apotheken-Fayencen um 1500 und 1600. — H. Kaiser, Stuttgart: Die ersten Jahre deutscher Pharmazie als selbständige Wissenschaft.

22.—23. September.
Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Bisher angemeldete Vorträge:

W. Theilacker, Tübingen: Zur Stereochemie der Ketonchlorimine. — G. Kortüm, Tübingen: Fluoreszenzauslöschung und Solvatation. — G. Wittig, Freiburg i. Br.: Über den Verlauf der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von inhibierendem Dibiphenylen-äthylen. — E. Wiberg, Karlsruhe: Über die Polymerisation anorganischer „Äthylen"-körper zu „Cyclobutan"-derivaten. — J. A. Hedvall, Göteborg (Schweden): Grenzflächenaktivität fester Stoffe und ihr Einfluß auf die Reaktionsausbeute. — W. Feitknecht, Bern (Schweiz): Topochemische Umsetzungen laminardisperser Hydroxyde und basischer Salze. — H. Lutz, München: Die Sauerstoffionenkondensation im Schmelzfluß. — H. Grubitsch, Graz: Schnellkorrosionsprüfung mittels Dithizon; die Heißwasserkorrosion von Zink.

Ausführliche Einladung mit Anmeldevordrucken bei der Naturforscher-Ärzte-Versammlung, Stuttgart W, Steinenhausenstr. 26.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Fein-Mechanik-Glastechnik-Thermostatbau-Werk / 1897 gegr. vom Universitätsmechaniker Fritz Köhler / 1897—1937 / über 40 Jahre Physik-Chemie-Mess-Instrumente-Apparate-Bau nach Wilh Ostwald neuzeitlich zweckdienliche Bauform für beste Leistung in der Physiko-Elektro-Kolloid-Photo-Bio-Thermo-Chemie-Forschung für Wissenschaft und Industrie / Farbmesser Wilh Ostwald / physik-Farblehre / Chrometer / Photometer / Farbton-Farben-Analyse-Synthese für Kunstgewerbe Industrie / „Forscher historischer Bildnisse" III. Aufl. neue Ausgabe /

Elektro-Dialyse-Apparate nach Wo Pauli: „Eine Vervollkommnung der Elektro-Dekantation": „Als an erster Stelle aller Reinigungsverfahren der Kolloide von fast beliebiger Konzentration" / Vereinfachtes Gestell: gewährleistet alle Variationen der Zellen auch für deren größte Ausführung in der Industrie: leichtes Auswechseln der Membranen zwischen den einzelnen Zellen / Potentiometer-Kompensator-Schnell-Elektro-Analyse H. Sand für Titration / Potentiom-Titration-Messbrücke E. Müller / Bezugs-Elektrode-Bürette W Ackermann*) / Schnell-Elektrolyse / Dauer-Rührwerk*) für alle bewegbaren Elektroden nach Classen-Fischer-Winkler-Treadwell / Elektrolyt-Leitf-Messbrücke*) Wilh Ostwald/Michaelis/Kohlrausch / Wein-Analyse-Messbrücke Duboux/Dutoit/Kolthoff/Böttger / PH-Wert-Messbrücke Michaelis-Kohlrausch / Potentiometer H-Ionen F Emslander in Brauereien Bierbereitung eingehend erprobt / Kathetometer Wilh Ostwald / Skal-Ablesvorrichtung*) Fritz Köhler für Azetometer / Pregl / Beckmann Mol. Ap.

Leipzig S3 Windscheidstr 33

FORSCHERBILDNISSE: FRITZ KÖHLER UNIVERSITÄTSMECHANIKER AD LEIPZIG

Kolloid-Chemie-Apparate: Überführ-Ionen-Wander-Geschw-Mess-Apparate Landsteiner-Pauli/Engel-Pauli / Viskosimeter Herold-Wolf/Wilh Ostwald/Wo Ostwald / Oberflächen-Spann-Messapparate Traube Metcalf Whatmough / Kalorimeter-Verbrenn-Wärme-Bestimm-Apparat Berthelot Hofmann-Mahler Kroeker / Rührwerk / Krupp Verbrennungs-Bombe für Präcis-Messungen gebrauchsfertig / Kolorimeter Donan / Di El Konst Messer Drude / Nernst / Messbrücken*) Wilh Ostwald / Plotnikow Luminoskop / Lumineszenz-Analyse / Fluoroskop Intensität Farbe Tswett Stobbe / Mess-Normen: Präcis Mess-Widerstände / Techn. Manganin-Mess-Widerständesätze / Metall-Zerstäuber Bredig / Einecke*) / Durchsichtige Flüssigkeits-Thermostaten*) mit Rühr-Vorrichtung*) / für Elektro-Innenheizung*) / Wärmeschränke auch für hohe Temp. *) Patented; DRGM

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87
Wegelystraße 1

Telegrammadresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration

Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant

Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.

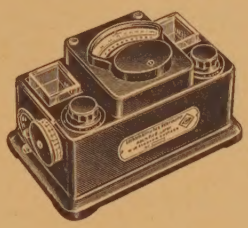
Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.

Filtrierkerzen — Ballonfilter

Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

Rost-Schutz

Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Soeben erschien:

Die Bierhefe
als Heil-, Nähr- und Futtermittel
Von Dr. Julius Schülein, München
2., umgearbeitete und erweiterte Auflage
VIII, 262 Seiten, mit 22 Abbildungen und 10 Tab.
Preis RM 11.—, geb. RM 12.—
(Technische Fortschrittsberichte Band 35)

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

MEMBRANFILTER

Membranfilter

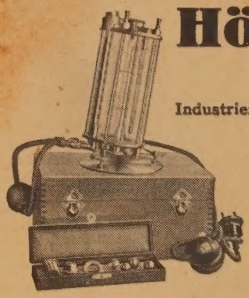
nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite

Membranapparaturen
für
Filtration, Elektrofiltration
Osmose, Elektroosmose
Dialyse und Elektrodialyse

Verlangen Sie bitte „Fili 8"

Membranfilter-Gesellschaft
Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Höppler-Viskosimeter



Industriemodell

D.R.P.

Präzisionsmodell

Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

den grössten Messumfang und die höchste Messgenauigkeit.

Messbereich: 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

Messgenauigkeit: ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Messergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).

Temperaturbereich: von −30° bis +100 bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.

Betriebsfertige

Ultraschallgeräte nach Dr. Claus

Anwendungen:

A. Dispergierungen:

flüssig in flüssig
flüssig in gasförmig
fest in flüssig
Spaltung hochpolymerer Moleküle
thixotrope Verflüssigung
Peptisation

B. Koagulation:

Koagulation von Aerosolen

C. Orientierungseffekte:

Orientierung von dimensionalen Teilchen

Auskünfte durch die alleinige Herstellerin:

Dr. Steeg & Reuter S R **Bad Homburg** v. d. H.

Gegr. 1855

Gerbereichemisches Taschenbuch

Herausgegeben von der

Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (VAGDA)

4., vermehrte und verbesserte Auflage

XII, 334 Seiten mit 65 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1938) Gebunden RM 10.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Haurowitz, Fortschritte der Biochemie III. Teil (1931—1938).